



MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



1c872 U.S. PTO
09/931756
06/20/01

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per INV. IND.

N. MI. 2000A.001935

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

Inoltre Istanza di Correzione dei Nominativi degli Inventori TEMTCHENKO
TATIANA (pag. 1).

pa, li

- 6 GIU. 2001

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

Dr. Polito SALLOPRO

I, ROSARIA CALDERARO
domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on September 01, 2000 (No. MI 2000A 001935)

in the name of AUSIMONT S.p.A.

I further declare that all statements made herein of my knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.

-----*Rosaria Calderaro*-----

**MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
GENERAL DIRECTION OF INDUSTRIAL PRODUCTION
CENTRAL PATENT OFFICE**

Authentication of a copy of documents referring to the
application for a patent of the industrial invention
No. MI-2000A 001935

It is hereby declared that the attached
document is the true copy of the
original document filed together with
the above mentioned application for a
patent, the data of which result from
the enclosed filing minutes.

Furthermore Petition of Correction of the
inventors names TEMTCHENKO TATIANA (pag. 1)

Rome, June 6, 2001

Signed for the Director
of the Department
dr. Potito GALLOPPO

S E A L

TO THE MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
CENTRAL PATENT OFFICE - ROME
APPLICATION FOR INDUSTRIAL PATENT

AF 2318/031

A. APPLICANT (1)

applicant's code ☐

residence code ☐

1) Surname, name/company, type AUSIMONT S.p.A.

town, (prov.)/country

MILANO

identification code 0000008297390159

2) Surname, name/company, type

town, (prov.)/country

identification code

B. REPRESENTATIVE:

representative's code ☐

prof.ref.no. ☐

Surname name SAMA DANIELE

tax code no. 0000010441370151

Name of patent agency SAMA PATENTS

Address Via G.B. Morgagni

no. 2

town MILANO

post code 20129

(prov.) MI

C. ELECTIVE DOMICILE:

name

Address

no.

town

post code

(prov.)

D. TITLE:

proposed class (sect./cl/subcl.):

"A PTFE-BASED FORMULATION FOR THE INSULATION OF INTEGRATED CIRCUITS"

E. DESIGNATED INVENTORS:

Surname, name

Surname, name

1) KAPELIOUCHKO VALERY

1)

2) MARCHESE ENRICO

2)

F. PRIORITY:

priority code ☐

country

type

number

date

1)

2)

G. AUTHORIZED CULTURE CENTRE FOR MICROBIOLOGICAL PROCESSES name:

H. SPECIAL NOTES:

DOCUMENTATION ATTACHED:

1) 2 RES/YES no 44 description with abstract and claims

2) 1 RES/YES no 1 drawing figures

3) 1 RES/YES/NO power of attorney /reference to general power MI97A 001767

4) 1 RES/YES/NO designation of inventor

5) 1 RES/YES/NO no 1 documents of ownership with Italian translations

6) 1 RES/YES/NO authorisation

7) 1 RES/YES/NO complete name of applicant

8) receipt for payment of Lire 565.000=

date

Certified copy of this document required? YES/NO

YES

COMPILED ON 01/09/2000

THE APPLICANT (S) p. AUSIMONT S.p.A.

CONTINUATION YES/NO NO

SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

PROVINCIAL DEPT. IND. COMM. HANDICRAFT OF MILANO

code 15

STATEMENT OF FILING: APPLICATION NO MI2000A 1935 Reg. A

Nineteen hundred and TWOTHOUSAND

day

FIRST

of the month of SEPTEMBER

The abovementioned applicant(s) has(have) presented to me, the undersigned, this application consisting of 00 additional pages for the granting of the above mentioned patent.

I. NOTES OF THE DELEGATE

THE DELEGATE

Official
stamp

THE REGISTRAR
M. CORTONESI

**A PTFE-BASED FORMULATION FOR THE INSULATION OF
INTEGRATED CIRCUITS**

ABSTRACT

A formulation based on the PTFE, homopolymer or modified, comprising:

- 1) latex of said PTFE having a particle diameter between 5 and 100 nm, comprising an anionic fluorinated surfactant in an amount in the range 2-25% by weight based on the PTFE;
- 2) a non ionic fluorinated surfactant added to the PTFE latex in an amount in the range 18-60% by weight based on the PTFE.

Description of the industrial invention in the name of:
AUSIMONT S.p.A., of Italian nationality, with head office in
Milano, Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

* * * * *

The present invention relates to a dielectric (per)fluorinated material for the insulation of high frequency integrated circuits, under the form of films having a very good adhesion to the substratum and a thickness lower than 200 nm.

Specifically the invention relates to a dielectric perfluorinated material, for the insulation of high frequency integrated circuits, under the form of a homogeneous film, substantially without defects, obtained from a PTFE nanoemulsion having a particle diameter in the range 5-100 nm; the films of the invention are characterized by a very good adhesion to the substratum, a thickness lower than 200 nm, a dielectric strength higher than 4 MV/cm, and a weight loss at 425°C comprised between about 0.0008%/minute and 0.02%/minute.

The modern high frequency integrated circuits contain ten millions of transistors placed on few square centimetres of silicon crystal and they work with frequencies of the order of 1,000 MHz. All the transistors of said integrated circuits must be connected each other by electricity conductors. The modern integrated circuits contain up to six layers of conductor elements. Owing to the sizes and the density of the

transistor positioning, it is preferable that both the sizes of the conductor elements and the separation space among the conductors are reduced as much as possible. At present, integrated circuits are produced with conductors having a thickness of 180 nm and separation is lower than 200 nm. In next years the reduction of the conductor thickness is planned up to 100 nm.

The reduction of the conductor sizes and of the separation among conductors causes some problems. The main problem is due to an increase of the resistance-capacity delay (RC-delay), connected to the resistance increase due to a decrease of the conductor section and to the increase of the capacity due to the conductor approach. Besides, the capacity increase implies the decrease of the signal intensity due to the interference among conductors and the heat developed from the integrated circuit increases with consequent increase of the circuit energetic consumption. This makes it necessary a more intense cooling of the circuit.

These problems can be solved by reducing the capacity among the conductor elements by using an insulating material having a not high dielectric constant. At present as insulator among the conductor elements of the integrated circuits, silicon oxide is used, which however shows a high dielectric constant ($\epsilon=4.2$). A lower dielectric constant is that of air

($\epsilon=1.01$), which however does not guarantee the insulation of the conductors, since it shows unacceptable values of dielectric strength, lower than 0.01 MV/cm. The voltage used by modern integrated circuits is of 3.3 V, the distance among the conductors is of the order of 200 nm, wherefore $3.3/200$ gives a value of 0.165 MV/cm or 16.5 V/ μm . Therefore, the dielectric strength of the used dielectric material must be higher of at least one order of magnitude than this value. Besides, it is preferable to use an insulating material having a dielectric strength as high as possible, since in the case of porous dielectric material, the dielectric strength remains at acceptable values.

The film thickness of the dielectric material must be very low to guarantee high performances of the integrated circuits. Besides, in modern circuits thicknesses of about 500 nm are used and it is expected that the constant trend to miniaturization requires dielectric materials having a thickness lower than 200 nm.

The integrated circuits during the production process are subjected to various thermal treatments, and therefore, it is important that the dielectric material has a suitable thermal resistance so that it is not damaged during said treatments. In particular, the dielectric material must withstand for a short time temperatures higher than 350°C.

It is known that polytetrafluoroethylene (PTFE) has one among the lowest dielectric constants ($\epsilon=2,05$) of the solid materials and absolutely the lowest one with respect to non porous solid materials which withstand temperatures higher than 350°C. Therefore it is the ideal material for the use as dielectric insulator for high frequency integrated circuits. The problem is to obtain a thin PTFE film without defects having a high dielectric strength.

In USP 5,889,104 and USP 6,071,600 it is described how to obtain a dielectric material for integrated circuits from PTFE aqueous dispersions by spin coating. In these patents there is described the obtainment of the dielectric material from PTFE dispersions with particles having a diameter lower than 100 nm. The PTFE dispersions used in the Examples contain an amount of perfluorinated anionic surfactant (ammonium perfluorooctanoate) in the range 62.5%-70% by weight with respect to the PTFE. Tests carried out by the Applicant (see comparative Examples) show that said PTFE dispersions give films which show defects and unhomogeneity. These films therefore are not able to guarantee good electric properties. Besides in USP 5,889,104 and USP 6,071,600 no value of dielectric strength of the obtained films is reported.

In USP 5,928,791 a method for improving the dielectric strength of thin PTFE films used in integrated circuits is

described. The described method includes a quick cooling after the sintering film of PTFE. In the Examples PTFE dispersions with particles having an average diameter of the order of 200 nm are used and films are obtained having a dielectric strength lower than 4 MV/cm, of the order 3.25-3.5 MV/cm, but having a high thickness in the range 500 nm-1,000 nm. Said thickness of the film of the dielectric material results too high and therefore unsatisfactory for the purpose to guarantee high performances of the integrated circuits.

The need was therefore felt to have available a dielectric material for integrated circuits, under the form of homogeneous film, substantially without defects, having the following combination of properties:

- a very good adhesion to the substratum;
- a high dielectric strength, higher than 4 MV/cm;
- a thickness lower than 200 nm;
- a weight loss at 425°C comprised between about 0.0008%/minute and 0.02%/minute.

An object of the present invention is therefore a formulation based on polytetrafluoroethylene (PTFE), homopolymer or modified, comprising:

- 1) latex of said PTFE having a particle diameter between 5 and 100 nm, comprising an anionic fluorinated surfactant in an amount in the range 2-25% by weight based on the PTFE,

preferably 3-20% by weight based on the PTFE;

2) a non ionic fluorinated surfactant added to the PTFE latex in an amount in the range 18-60% by weight based on the PTFE, preferably 25-45% by weight based on the PTFE.

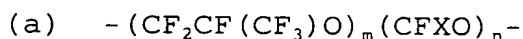
The anionic fluorinated surfactants used during the polymerization for obtaining the PTFE-based dispersion of the invention, are selected from the following compounds:



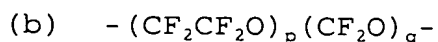
wherein: $X=F, CF_3$; $M=H, NH_4, Na, Li, K$

T is a C_1 - C_3 (per)fluoroalkyl group, optionally containing one Cl atom; preferably it is selected from $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, $-CF_2Cl$, $-C_2F_4Cl$, $-C_3F_6Cl$; optionally one or two F atoms can be replaced by H

R_f is a (per)fluoropolyoxyalkylene radical having a number average molecular weight M_n in the range 200-2,000, preferably 350-1,000; R_f is selected in particular from the following classes:

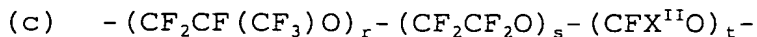


wherein m and n are integers such that the n/m ratio is in the range 0.01-0.5 and the molecular weight is in the above indicated range;

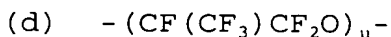


wherein p and q are integers such that the q/p ratio is in the range 0.5-2 and the molecular weight is in the

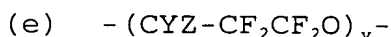
above indicated range;



wherein r, s and t are integers such that r+s is in the range 1-50, the t/(r+s) ratio is in the range 0.01-0.05 and the molecular weight is in the above indicated range;



wherein u is an integer such that the molecular weight is in the above indicated range;

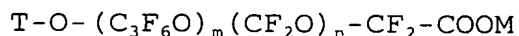


wherein Y and Z, equal to or different from each other, are F, Cl or H; v is a number such that the molecular weight is in the above indicated range;



w is a number such that the molecular weight is in the above indicated range.

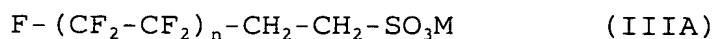
Among the compounds of formula (IA) as anionic surfactants those of type (a) are preferred:



Optionally the compounds of formula (IA) can be used in admixture with the following anionic surfactants:



wherein n can range between 4 and 12,



wherein M=H, NH_4 , Na, Li, K and n can range between 2 and 5.

The amount of optional surfactant (IIA) and/or (IIIA) is lower than 50% by weight with respect to the surfactant (IA).

The amount of anionic surfactant used in polymerization is such that the ratio by weight between the surfactant and the TFE converted into polymer is lower than 1, preferably in the range 0.02-0.25. The surfactant can also be fed partly at the starting of the polymerization and partly during the polymerization reaction.

The non ionic fluorinated surfactants which are added to the PTFE latex obtained from the polymerization have the following structure:



wherein:

R_f is selected from the above defined structures (a), (b), (c), (d), (e), (f);

L is a divalent organic group, a linking group between R_f and R_h , selected from: $-\text{CO-NR}^1-$, $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CHR}^2)_a\text{-O-}$, $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CHR}^2)_b\text{-O-CO-}$, $-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_c\text{-CO-O-}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$; wherein R^1 is $-\text{H}$ or a $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkyl; R^2 is $-\text{H}$ or a $\text{C}_1\text{-C}_2$ alkyl; a , b are numbers from 0 to 6, preferably from 0 to 2; c is a number from 1 to 3;

R_h is a radical having a polyoxyalkylene structure selected from:

- (i) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$, wherein: q is an integer from 5 to 70, preferably from 6 to 25; Z is selected from $-\text{OH}$, C_1 - C_4 alkoxy;
- (ii) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_r(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_s\text{CH}_2\text{CHR}^3\text{Z}$, wherein $r+s$ is an integer from 5 to 70, preferably from 10 to 50; the r/s ratio is in the range 0.1-10, preferably 0.5-5; R^3 is selected between $-\text{H}$ and $-\text{CH}_3$; Z is selected between $-\text{OH}$, C_1 - C_4 alkoxy;

Preferably as non ionic surfactants the following compounds are used:

- the compounds of structure (IB) with $y=5$, $\text{L}=-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, and $\text{R}_h=-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ wherein $q=6$, said compounds are commercialized with the name FORAFAC 1110D[®];
- the compounds of structure (IIB) having R_f of structure (a) with $\text{T}=-\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}$, m and n such to give a molecular weight in the range 450-650; $\text{L}=-\text{CONH}-$; $\text{R}_h=-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ wherein $q=21$, said compounds are commercialized with the name Fluorolink C455[®].

The latex of PTFE homopolymer or modified, having a particle diameter in the range 5-100 nm is obtained by the radical polymerization process of tetrafluoroethylene in the presence of a microemulsion containing the above mentioned anionic surfactants (IA), said process being described in patent EP 969,027 in the name of the Applicant, herein

incorporated by reference. The microemulsions used for the polymerization are described in USP 4,864,006 and USP 4,990,283.

PTFE nanoemulsions having an average diameter of the latex particles in the range 5-100 nm, preferably 10-50 nm, of the following classes, are the preferred ones for the present invention:

- nanoemulsions of PTFE homopolymer: the use of the PTFE homopolymer nanoemulsions allows to obtain a dielectric material having a greater thermal stability with respect to the modified PTFE.
- nanoemulsions of modified PTFE, i.e. TFE copolymers with one or more comonomers containing at least one unsaturation of ethylene type in an amount up to 6% molar, preferably up to 1% molar. Generally, the use of nanoemulsions of modified PTFE allows to obtain a dielectric material having improved electric properties with respect to the PTFE homopolymer.

The comonomers which can be used for preparing the modified PTFE, are both of hydrogenated and fluorinated type; among the hydrogenated comonomers we can mention:

- ethylene, propylene, acrylic monomers, for example methylmethacrylate, (meth)acrylic acid, butylacrylate, hydroxyethylhexylacrylate, styrene monomers, such as for example styrene.

Among the fluorinated comonomers, we can mention:

- C₃-C₈ perfluoroolefins, such as hexafluoropropene (HFP);
- C₂-C₈ hydrogenated fluoroolefins, such as vinyl fluoride (VF), vinylidene fluoride (VDF), trifluoroethylene, hexafluoroisobutene, perfluoroalkylethylene CH₂=CH-R_f, wherein R_f is a C₁-C₆ perfluoroalkyl;
- C₂-C₈ chloro- and/or bromo- and/or iodo-fluoroolefins, such as chlorotrifluoroethylene (CTFE);
- CF₂=CFOR_f (per)fluoroalkylvinylethers (PAVE), wherein R_f is a C₁-C₆ (per)fluoroalkyl, for example CF₃, C₂F₅, C₃F₇;
- CF₂=CFOX (per)fluoro-oxyalkylvinylethers, wherein X is: a C₁-C₁₂ alkyl, or a C₁-C₁₂ oxyalkyl, or a C₁-C₁₂ (per)fluoro-oxyalkyl having one or more ether groups, for example perfluoro-2-propoxy-propyl; fluorodioxoles, preferably perfluorodioxoles.

Fluorinated comonomers are preferred, preferably those which do not compromise the PTFE thermal stability, in particular perfluoromethoxydioxole (MDO), perfluoropropylvinylether (PPVE), perfluoromethylvinylether (PMVE) and perfluoropropene (PFP).

The formulations of the present invention are used under the form of dielectric film for the insulation of integrated circuits. The thickness of the obtained films is lower than 200 nm, their dielectric strength higher than 4 MV/cm.

The dielectric films of the invention for the insulation

of integrated circuits are obtained by the deposition of the above defined formulation on a substratum (integrated circuit), preferably using the spin coating technique, subsequent sintering at a temperature higher than the PTFE melting T, subsequent air-cooling.

In a preferred embodiment of the invention, the deposition is carried out by spin coating, preferably using a constant spinning rate in the range 3,000-10,000 rpm for a time generally comprised between 30 seconds and 5 minutes to assure the uniformity of the thickness and the homogeneity of the deposited film. Then, the obtained film is sintered at a temperature higher than 320°C, preferably in the range 390°C-410°C; subsequently the sintered film is air-cooled. A film of dielectric material having a good adhesion to the substratum is obtained, with a dielectric constant lower than 2.2, a thickness lower than 200 nm, the dielectric strength being higher than 4 MV/cm and the weight loss at 425°C in the range 0.0008-0.02%/min.

The total amount of non ionic and anionic surfactants used in the present invention must be such to guarantee a good wettability of the silicon wafer. An excessive amount of surfactants produces surface defects in the obtained films. By using an amount of fluorinated anionic surfactant higher than 25% by weight with respect to PTFE, a dispersion able to wet

the wafer surface can be obtained, but the obtained films are unhomogeneous and one cannot obtain a continuous film having a thickness lower than 200 nm. It is presumed that this effect can be due to the fact that by increasing the amount of the anionic surfactant, the thickness of the double electric layer around the dispersion particles increases. This implies a significant increase of the dispersion viscosity and it does not allow the particles to get near each other to form a compact and homogeneous film.

The formulation object of the present invention can optionally be added with water, organic solvents, such for example ethyl or isopropyl alcohol; adhesion promoters, etc., foaming agents and other additives, such for example silicon oxide to improve the mechanical properties.

As said, the formulation object of the present invention allows to obtain insulating films having a dielectric constant lower than 2.2, a thickness lower than 200 nm, preferably in the range 50 nm-150 nm, and a dielectric strength higher than 4 MV/cm and having a weight loss at 425°C in the range

0.0008-0.02%/min. Such combination of properties is very good for the use as dielectric material for the insulation of conductors in integrated circuits.

The following Examples are mentioned for illustrative purposes, but not limitative of the scope of the invention.

EXAMPLESCharacterization:

- The determination of the first melting temperature is carried out by the differential calorimetry technique, using a calorimeter Perkin Elmer DSC 7 type. About 10 mg of dried polymer are heated from the temperature of 220°C up to 370°C at a 10°C/min rate. The temperature corresponding to the maximum of the melting endothermic curve is indicated as first melting temperature of the polymer.
- The thermal stability is determined by thermogravimetric analysis by using an instrument Perkin Elmer, series 7. About 10 mg of dried polymer are heated from room temperature up to 425°C at the rate of 20°C/min. When 425°C are reached, the temperature is automatically stabilized by the instrument and the specimen is maintained at that temperature for 2 hours. The weight loss per cent is then recorded and used as an index of the polymer thermal stability.
- The average particle diameter is measured by an instrument based on the laser light diffusion, in particular on the Photon Correlation Spectroscopy, equipped with the correlator Brookhaven, model 2030 AT and Argon laser light source, by Spectra-Physics, having a wave length 514.5 nm. The latex samples to be measured, are suitably diluted with water filtered at 0.2 μm on Millipore filter. The scattering

measurement is carried out at room temperature at a 90° angle. The latex particle diameter is obtained by the accumulator method.

- The polymer content in the latex discharged from the reactor is estimated by the weight loss at 150°C for 1 hour. In particular about 20 grams of latex are weighed in a glass beaker and put in a stove to dry for 1 hour at 150°C. The latex dry content is obtained by the formula:

Dry product % = $100 \times \frac{\text{weight after drying}}{\text{latex initial weight}}$;

- The deposition of the PTFE film on a silicon wafer having 40x40 mm sizes, is carried out by a spin coater model SCS P-6708/6712 by Specialty Coating Systems, Inc. (maximum chuck rotation rate = 8,000 RPM, maximum acceleration/deceleration time = 30 seconds, maximum spinning time = 999 seconds);

- The wetting power of the formulation applied on silicon wafer is visually evaluated by observing the behaviour of one drop of the formulation positioned on the support. If the drop maintains its spherical shape, the wetting power is considered insufficient ("no" in Table 2), while the evaluation "yes" in Table 2 corresponds to the complete spreading of the drop immediately after its positioning on the wafer;

- The thickness of the deposited film is determined by an atomic force microscope (AFM);

- The quality of the obtained film is evaluated by using the

following evaluation scale in Table 2:

- very good: homogeneous film without surface defects;
- good: homogenous film having a number of surface defects lower than 5 on the silicon wafer specimen;
- fairly good: film without cracks with a number of surface defects lower than 10 on the silicon wafer specimen;
- poor: cracked, unhomogeneous film, having a high number of defects on the silicon wafer specimen.

To determine the electric properties of the PTFE films MOS condensers are made having circular contacts with a diameter ranging from 50 to 400 μm on the surface of the deposited and sintered films. To obtain the MOS condensers an aluminum film is deposited by evaporation by electron gun with a basis vacuum $< 10^{-7}$ mbar. The manufacture of circular contacts is made by lift-off processes (removal of the metal from the zones of no interest) or by chemical removal of the parts of no interest. The preferred method is the chemical removal, which does not generate the possible defects in the PTFE film. For the chemical removal a solution of HF, H_2O_2 and deionized water in 1:2:50 ratio by weight has been used.

- The capacity has been determined by a C-V analyzer Keithley 590. The capacity of a MOS condenser with the semi-conductor electrode constituted by very doped (degenerate) silicon can be approximated to the capacity of a flat condenser (the

contribution given to the capacity by the emptied zone of the semiconductor to the interface being considered insignificant):

$$C = \epsilon_r * \epsilon_0 * A / d \quad (2)$$

wherein:

A= area of the condenser;

d= thickness of the PTFE film measured by atomic force microscope;

ϵ_0 = dielectric constant of vacuum

ϵ_r = dielectric constant of the PTFE film.

The dielectric constant of the PTFE film is calculated according to formula (2) by the measures of the capacity and area of the condenser, and of the film thickness. Considering various areas of the condenser, uniform values of the dielectric constant of the PTFE film have been found.

- The dielectric strength is measured on the MOS condensers obtained from PTFE films. The silicon wafer is electrically bonded by silver paste, while the aluminum contacts are connected to a variable voltage source connected in series to a picoamperometer (HP4140B).

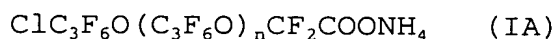
- The film adhesion on the wafer surface is evaluated by using the cross cut method (ASTM D3359-87) which considers the cut on the film surface of 100 small squares having a 1 mm side, using a cutting blade and subsequent removal of the small

squares by applying the adhesive tape. At the end of the test, the amount of the removed small squares is evaluated which corresponds to the percentage of adhesion.

EXAMPLE 1

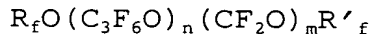
In a glass reactor:

- 5 parts of an anionic perfluorinated surfactant having structure (IA):



wherein n is such that the acidic molecular weight is equal to 530;

- 3 parts of a perfluoropolyether having the structure:



wherein n and m are integers such to give a number average molecular weight of about 700; R_f , R'_f , equal to or different from each other are perfluoroalkyls from 1 to 3 carbon atoms;

- 8 parts of water.

are introduced.

The resulting microemulsion results to be perfectly limpid.

3810 grams of the obtained microemulsion are added to 29 litres of carefully degassed water in a 50 litres autoclave equipped with a mechanical stirrer and previously put under vacuum. Also 140 grams of paraffin with softening point in the range 52°C-54°C were previously introduced into the reactor. 900 mbar of ethane are fed to the autoclave. The autoclave is

kept under mechanical stirring and is pressurized with tetrafluoroethylene (TFE) up to a pressure of 20 bar at a temperature of 88°C. At this point 500 cc of a $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) solution corresponding to 5,000 mg of APS are fed to the autoclave as polymerization initiator.

When the pressure in the reactor has decreased of 0.5 bar, one starts to feed TFE by a compressor so as to maintain a constant pressure of 20 bar inside the reactor. In the meantime the internal temperature of the reactor is increased up to 100°C at a rate equal to 0.7°C/min. After 32 minutes, the TFE feeding is stopped, the reactor evacuated and cooled.

The diameter of the polymer primary particles measured by Laser Light Scattering (LLS) is equal to 17 nm. The discharged latex has a concentration of 312 g PTFE/kg dispersion. The PTFE latex contains a concentration by weight of anionic perfluorinated surfactant equal to 8.65% based on the PTFE.

By the DSC analysis it results that the obtained polyymmer shows a first melting temperature of 323.6°C, and by the TGA analysis a weight loss at 425°C in 2 hours of 0.75% by weight is determined, which corresponds to an index of good thermal stability.

EXAMPLE 2

3,810 grams of the microemulsion obtained in Example 1 are added to 29 litres of carefully degassed water into a 50

litres autoclave equipped with a mechanical stirrer and previously put under vacuum. Also 140 grams of paraffin with softening point in the range 52°C-54°C were previously introduced into the reactor. 900 mbar of ethane and 150 grams of perfluoromethoxydioxole (MDO) are fed to the autoclave. The autoclave is kept under mechanical stirring and is pressurized with tetrafluoroethylene (TFE) up to a pressure of 20 bar at a temperature of 88°C. At this point 500 cc of a $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) solution corresponding to 5,000 mg of APS are fed to the autoclave as polymerization initiator.

When the pressure in the reactor has decreased of 0.5 bar, one starts to feed TFE by a compressor so as to maintain a constant pressure of 20 bar inside the reactor. In the meantime the internal temperature of the reactor is increased up to 100°C at a rate equal to 0.7°C/min. After 40 minutes, the TFE feeding is stopped, the reactor evacuated and cooled.

The diameter of the polymer primary particles measured by Laser Light Scattering (LLS) is equal to 23 nm. The discharged latex has a concentration of 315 g PTFE/kg dispersion. The PTFE latex contains a concentration by weight of anionic perfluorinated surfactant equal to 8.57% based on the PTFE.

By the DSC analysis it results that the obtained polymer shows a first melting temperature of 321.6°C, and by the TGA analysis a weight loss at 425°C in 2 hours of 0.98% by weight

is determined, which corresponds to an index of good thermal stability.

EXAMPLE 3

2,500 grams of the microemulsion obtained in Example 1 are added to 29 litres of carefully degassed water in a 50 litres autoclave equipped with a mechanical stirrer and previously put under vacuum. Also 140 grams of paraffin with softening point in the range 52°C-54°C were previously introduced into the reactor. 600 mbar of ethane and 150 grams of perfluoromethoxydioxole (MDO) are fed to the autoclave. The autoclave is kept under mechanical stirring and is pressurized with tetrafluoroethylene (TFE) up to a pressure of 20 bar at a temperature of 85°C. At this point 500 cc of a $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) solution corresponding to 5,000 mg of APS are fed to the autoclave as polymerization initiator.

When the pressure in the reactor has decreased of 0.5 bar, one starts to feed TFE by a compressor so as to maintain a constant pressure of 20 bar inside the reactor. In the meantime the internal temperature of the reactor is increased up to 95°C at a rate equal to 0.5°C/min. After 25 minutes, the TFE feeding is stopped, the reactor evacuated and cooled.

The diameter of the polymer primary particles measured by Laser Light Scattering (LLS) is equal to 23 nm. The discharged latex has a concentration of 156 g PTFE/kg dispersion. The

PTFE latex contains a concentration by weight of anionic perfluorinated surfactant equal to 17.31% based on the PTFE.

By the DSC analysis it results that the obtained polymer shows a first melting temperature of 319.8°C.

EXAMPLE 4

2,130 grams of the microemulsion of Example 1 are added to 30 litres of carefully degassed water in a 50 litres autoclave equipped with a mechanical stirrer and previously put under vacuum. Also 140 grams of paraffin with softening point in the range 52°C-54°C were previously introduced into the reactor. The autoclave is kept under mechanical stirring and is pressurized with TFE up to a pressure of 20 bar at a temperature of 80°C. 500 cc of a $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) solution corresponding to 2,500 mg of APS are fed to the autoclave.

When the pressure in the reactor has decreased of 0.5 bar, one starts to feed TFE by a compressor so as to maintain a constant pressure of 20 bar inside the reactor. In the meantime the internal temperature of the reactor is increased up to 100°C at a rate equal to 1.0°C/min. After 25 minutes, the TFE feeding is stopped, the reactor evacuated and cooled. An aqueous dispersion containing 375 g/kg of PTFE is obtained. The PTFE latex contains a concentration by weight of anionic perfluorinated surfactant equal to 3.65% based on the PTFE.

The diameter of the polymer primary particles measured by

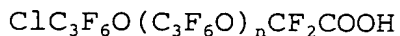
Laser Light Scattering (LLS) is equal to 77 nm.

The DSC analysis shows a first melting temperature of 331.1°C. The polymer shows at 425°C in a 2 hours' interval a weight loss equal to 0.115%, index of a very good thermal stability.

EXAMPLE 5

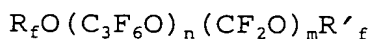
In a glass reactor:

- 5 parts of an ammonium salt of an acid (anionic perfluorinated surfactant) having structure (IA)



wherein n is such that the acidic molecular weight is equal to 530;

- 3 parts of a perfluoropolyether having the structure:



wherein n and m are integers such to give a number average molecular weight of about 440; R_f , R'_f , equal to or different from each other are perfluoroalkyls from 1 to 3 carbon atoms;

- 8 parts of water;

are introduced.

The resulting microemulsion results to be perfectly limpid.

30 litres of carefully degassed water are introduced into the 50 litres reactor. Also 140 grams of paraffin with softening point in the range 52°C-54°C were previously introduced into the reactor. The reactor is put under vacuum for 10

minutes and subsequently pressurized at 20 bar and heated up to 80°C. At this point 2,130 grams of the previous microemulsion are fed to the reactor. Subsequently 500 cc of a $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) solution corresponding to 1,500 mg of APS are fed to the autoclave.

When the pressure in the reactor has decreased of 0.5 bar, one starts to feed TFE by a compressor so as to maintain a constant pressure of 20 bar inside the reactor. In the meantime the internal temperature of the reactor is increased up to 100°C at a rate equal to 1.0°C/min. After 15 minutes, the TFE feeding is stopped, the reactor evacuated and cooled. An aqueous dispersion containing 245 g/kg of PTFE is obtained. The PTFE latex contains a concentration by weight of anionic perfluorinated surfactant equal to 6.53% based on the PTFE.

The diameter of the polymer primary particles measured by Laser Light Scattering (LLS) is equal to 71 nm.

The polymer shows at 425°C in a 2 hours' interval a weight loss equal to 0.096%, an index of a very good thermal stability. The DSC analysis shows a first melting temperature of 331.2°C.

EXAMPLE 6

2,000 grams of the microemulsion obtained in Example 1 are added to 31 litres of carefully degassed water in a 50 litres autoclave equipped with a mechanical stirrer and pre-

viously put under vacuum. 400 mbar of ethane are fed to the autoclave. The autoclave is kept under mechanical stirring and is pressurized with tetrafluoroethylene (TFE) up to a pressure of 20 bar at a temperature of 85°C. At this point 500 cc of a $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) solution corresponding to 5,000 mg of APS are fed to the autoclave as polymerization initiator.

When the reactor pressure has decreased of 0.5 bar, one starts to feed TFE by a compressor so as to maintain a constant pressure of 20 bar inside the reactor. In the meantime the internal temperature of the reactor is increased up to 95°C at a rate equal to 0.33°C/min. After the reaction of 10 kg of TFE has taken place, 250 grams of di-iodo-perfluorobutane $\text{C}_4\text{F}_8\text{I}_2$ are fed to the autoclave. When 11 kg of TFE have reacted, the TFE feeding is stopped, the reactor evacuated and cooled.

The diameter of the polymer primary particles measured by Laser Light Scattering (LLS) is equal to 52 nm. The discharged latex has a concentration of 295 g PTFE/kg dispersion. The PTFE latex contains a concentration by weight of anionic perfluorinated surfactant equal to 6.1% based on the PTFE.

EXAMPLE 7 (comparative)

11 grams of the aqueous solution ammonium perfluorooctanoate and 31 litres of carefully degassed demineralized water are fed to a 50 litres autoclave equipped with a

mechanical stirrer and previously put under vacuum. Also 140 grams of paraffin with softening point in the range 52°-54°C were previously introduced into the reactor. The autoclave is kept under mechanical stirring and is pressurized with TFE up to a pressure of 20 bar at a temperature of 62°C. Then 500 cc of a solution of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) and disuccinic peroxide (DSAP) corresponding to 150 mg of APS and 3,000 mg of DSAP are introduced.

When the pressure in the reactor has decreased of 0.5 bar, one starts to feed TFE by a compressor so as to maintain a constant pressure of 20 bar inside the reactor. In the meantime the internal temperature of the reactor is increased up to 80°C at a rate equal to 0.5°C/min. During the reaction 50.5 grams of the aqueous solution at 100 grams/litre of ammonium perfluorooctanoate (PFOA) are fed to the autoclave. After 90 minutes, the TFE feeding is stopped, when 15,800 grams of TFE have reacted, the reactor vented and cooled. The discharged latex has a concentration of 510 g PTFE/litre water.

The diameter of the polymer primary particles measured by Laser Light Scattering (LLS) is equal to 230 nm. The obtained PTFE latex is concentrated up to a PTFE concentration equal to 60% by weight. The PTFE latex contains a concentration by weight of anionic perfluorinated surfactant PFOA equal to 0.08%

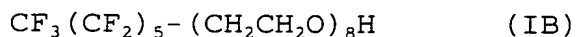
based on the PTFE.

The polymer shows at 425°C in a 2 hours' interval a weight loss equal to 0.05%. The DSC analysis shows a first melting temperture of 343°C.

EXAMPLE 8

A silicon wafer having 40x40 mm sizes was completely covered with a formulation of the invention having the following composition:

- 100 g of the PTFE latex obtained in Example 1;
- 56 g of demineralized water;
- 30% by weight based on the PTFE of a fluorinated non ionic surfactant of structure (IB):



said surfactant is present in a solution at 40% in water/isopropanol, commercialized as Forafac® 1110D.

The silicon wafer was then subjected to the spin coating technique at a rate of 5,000 RPM for a duration equal to 60 seconds. The PTFE film formed after said procedure was first dried and then sintered at a temperature of 400°C for 2 min. and then air-cooled. Then the quality of the film obtained after drying and sintering, the PTFE film adhesion to the wafer surface, the thickness and the dielectric properties were evaluated. The results are reported in Table 2.

EXAMPLE 9

A silicon wafer having the above mentioned sizes was completely covered with an invention formulation having the following composition:

- 100 g of the PTFE latex obtained in Example 1;
- 56 g of demineralized water;
- 45% by weight based on the PTFE of the fluorinated non ionic surfactant of Example 8.

The silicon wafer was then subjected to the spin coating technique at a rate of 5,000 RPM for a duration equal to 60 seconds. The PTFE film formed after such procedure was first dried and then sintered at a temperature of 400°C for 2 min. and then air-cooled. Then the quality of the film obtained after drying and sintering, the PTFE film adhesion to the wafer surface, the thickness and the dielectric properties were evaluated. The results are reported in Table 2.

EXAMPLE 10

A silicon wafer having the above mentioned sizes was completely covered with an invention formulation having the following composition:

- 100 g of the PTFE latex obtained in Example 1;
- 56 g of demineralized water;
- 30% by weight based on the PTFE of a fluorinated non ionic surfactant of structure (IIB):

$\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl-O-(CF}_2\text{CF(CF}_3\text{)O)}_m\text{(CF}_2\text{O)}_n\text{-CF}_2\text{-CONH-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_{21}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$

m and n such to give a molecular weight in the range 450-650; commercialized with the name Fluorolink C455®.

The silicon wafer was then subjected to the spin coating technique at a rate of 5,000 RPM for a duration equal to 60 seconds. The PTFE film formed after such procedure was first dried and then sintered at a temperature of 400°C for 2 min and then air-cooled. Then the quality of the film obtained after drying and sintering, the PTFE film adhesion to the wafer surface, the thickness and the dielectric properties were evaluated. The results are reported in Table 2.

EXAMPLE 11

A silicon wafer having the above mentioned sizes was completely covered with an invention formulation having the following composition:

- 100 g of the PTFE latex obtained in Example 2;
- 57.5 g of demineralized water;
- 30% by weight based on the PTFE of the fluorinated non ionic surfactant of Example 10.

The silicon wafer was then subjected to the spin coating technique at a rate of 5,000 RPM for a duration equal to 60 seconds. The PTFE film formed after such procedure was first dried and then sintered at a temperature of 400°C for 2 min and then air-cooled.

The results are reported in Table 2.

EXAMPLE 12

A silicon wafer having the above mentioned sizes was completely covered with an invention formulation having the following composition:

- 100 g of the PTFE latex obtained in Example 2;
- 57.5 g of demineralized water;
- 30% by weight based on the PTFE of the fluorinated non ionic surfactant of Example 8.

The silicon wafer was then subjected to the spin coating technique at a rate of 5,000 RPM for a duration equal to 60 seconds. The PTFE film formed after such procedure was first dried and then sintered at a temperature of 400°C for 2 min and then air-cooled.

The results are reported in Table 2.

EXAMPLE 13

A silicon wafer having the above mentioned sizes was completely covered with an invention formulation having the following composition:

- 100 g of the PTFE latex obtained in Example 3;
- 25% by weight based on the PTFE of the fluorinated non ionic surfactant of Example 8.

The silicon wafer was then subjected to the spin coating technique at a rate of 3,000 RPM for a duration equal to 60

seconds. The PTFE film formed after such procedure was first dried and then sintered at a temperature of 400°C for 2 min and then air-cooled.

A dielectric constant of the PTFE film equal to 2.0 was measured. The results are reported in Table 2.

EXAMPLE 14

A silicon wafer having the above mentioned sizes was completely covered with an invention formulation having the following composition:

- 100 g of the PTFE latex obtained in Example 3;
- 25% by weight based on the PTFE of the fluorinated non ionic surfactant of Example 8.

The silicon wafer was then subjected to the spin coating technique at a rate of 8,000 RPM for a duration equal to 60 seconds. The PTFE film formed after such procedure was first dried and then sintered at a temperature of 400°C for 1 min and then air-cooled.

The results are reported in Table 2.

EXAMPLE 15

A silicon wafer having the above mentioned sizes was completely covered with an invention formulation having the following composition:

- 100 g of the PTFE latex obtained in Example 6;
- 25 g of demineralized water;

- 30% by weight based on the PTFE of the fluorinated non ionic surfactant of Example 8.

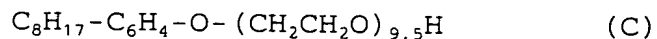
The silicon wafer was then subjected to the spin coating technique at a rate of 5,000 RPM for a duration equal to 60 seconds. The PTFE film formed after such procedure was first dried and then sintered at a temperature of 400°C for 2 min and then air-cooled.

The results are reported in Table 2.

EXAMPLE 16 (comparative)

A silicon wafer having the above mentioned sizes was completely covered with an invention formulation having the following composition:

- 100 g of the PTFE latex obtained in Example 7 having an average particle size equal to 230 nm;
- 100 g of demineralized water;
- 6% by weight based on the PTFE of a hydrogenated non ionic surfactant of structure (C):



commercialized as TRITON® X100.

The silicon wafer was then subjected to the spin coating technique at a rate of 5,000 RPM for a duration equal to 60 seconds. The PTFE film formed after such procedure was first dried and then sintered at a temperature of 400°C for 2 min and then air-cooled.

The results are reported in Table 2 and they show that the obtained PTFE film has a thickness higher than 200 nm and it does not adhere to the silicon wafer.

EXAMPLE 17 (comparative)

A silicon wafer having the above mentioned sizes was completely covered with an invention formulation having the following composition:

- 100 g of the PTFE latex obtained in Example 1;
- 25% by weight based on the PTFE of an ionic surfactant ammonium perfluorooctanoate (PFOA).

The silicon wafer was then subjected to the spin coating technique at a rate of 5,000 RPM for a duration equal to 60 seconds. The PTFE film formed after such procedure was first dried and then sintered at a temperature of 400°C for 2 min and then air-cooled.

The results are reported in Table 2 and they show that the obtained PTFE film is of poor quality due to surface defects and unhomogeneity. Therefore the film is not suitable to be used for the insulation of conductors in integrated circuits.

EXAMPLE 18 (comparative)

A silicon wafer having the above mentioned sizes was completely covered with an invention formulation having the following composition:

- 100 g of the PTFE latex obtained in Example 1;
- 62.5% by weight based on the PTFE of an ionic surfactant ammonium perfluorooctanoate (PFOA).

The silicon wafer was then subjected to the spin coating technique at a rate of 5,000 RPM for a duration equal to 60 seconds. The PTFE film formed after such procedure was first dried and then sintered at a temperature of 400°C for 2 min and then air-cooled.

The results are reported in Table 2 and they show that the obtained PTFE film is of poor quality due to surface defects and unhomogeneity. Therefore the film is not suitable to be used for the insulation of conductors in integrated circuits.

EXAMPLE 19 (comparative)

A silicon wafer having the above mentioned sizes was completely covered with an invention formulation having the following composition:

- 100 g of the PTFE latex obtained in Example 1;
- 56 g of demineralized water;
- 10% by weight based on the PTFE of the fluorinated non ionic surfactant of Example 8.

The silicon wafer was then subjected to the spin coating technique at a rate of 5,000 RPM for a duration equal to 60 seconds. The PTFE film formed after such procedure was first

dried and then sintered at a temperature of 400°C for 2 min and then air-cooled.

The results are reported in Table 2 and they show that no PTFE film is obtained since the formulation has no wetting power with respect to the silicon wafer.

EXAMPLE 20 (comparative)

A silicon wafer having the above mentioned sizes was completely covered with an invention formulation having the following composition:

- 100 g of the PTFE latex obtained in Example 1;
- 56 g of demineralized water;
- 10% by weight based on the PTFE of the fluorinated non ionic surfactant of Example 16.

The silicon wafer was then subjected to the spin coating technique at a rate of 5,000 RPM for a duration equal to 60 seconds. The PTFE film formed after such procedure was first dried and then sintered at a temperature of 400°C for 2 min and then air-cooled.

The results are reported in Table 2 and they show that no PTFE film is obtained since the formulation has no wetting power with respect to the silicon wafer.

TABLE 1

EXAMPLE	PARTICLE DIAMETER (nm)	POLYMERIZATION SURFACTANT		COMONOMER		TGA 425°C/2h (% by weight)
		Type	% by wt. on PTFE	Type	Contents % by wt.	
1	17	(IA)	8.65	-	-	0.75
2	23	(IA)	8.57	MDO	1.0	0.98
3	23	(IA)	17.31	MDO	1.0	-
4	77	(IA)	3.65	-	-	0.115
5	71	(IA)	6.53	-	-	0.096
6	52	(IA)	6.10	-	-	-
7 (comp.)	230	PFOA	0.08	-	-	0.05

TABLE 2

Example	Used PTFE latex	Surfactant of formulation		Wetting power Formulation	Film Quality		Film thickness (nm)	Dielectric rigidity (MV/cm)	Adhesion %
		Type	% by wt. on PTFE		dried	sintered			
8	Ex. 1	(IB)	30	YES	good	very good	150	5.0	100
9	Ex. 1	(IB)	45	YES	good	very good	150		100
10	Ex. 1	(IIB)	30	YES	fair	good	115		100
11	Ex. 2	(IIB)	30	YES	fair	good	-		100
12	Ex. 2	(IB)	30	YES	good	very good	120		100
13	Ex. 3	(IB)	25	YES	good	good	130	5.0	100
14	Ex. 3	(IB)	25	YES	good	good	90		100
15	Ex. 6	(IB)	30	YES	good	very good	160		100
16 comp.	Ex. 7	(C)	6	YES	fair	fair	350		0
17 comp.	Ex. 1	PFOA	25	YES	poor	poor	-	< 0.2	-
18 comp.	Ex. 1	PFOA	62.5	YES	poor	poor	-	< 0.2	-
19 comp.	Ex. 1	(IB)	10	NO	(*)	(*)	-		-
20 comp.	Ex. 1	(C)	10	NO	(*)	(*)	-		-

(*) no film is obtained.

CLAIMS

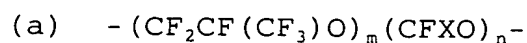
1. A formulation based on the PTFE, homopolymer or modified, comprising:
 - 1) latex of said PTFE having a particle diameter between 5 and 100 nm, comprising an anionic fluorinated surfactant in an amount in the range 2-25% by weight based on the PTFE, preferably 3-20% by weight;
 - 2) a non ionic fluorinated surfactant added to the PTFE latex in an amount in the range 18-60% by weight based on the PTFE, preferably 25-45% by weight.
2. A formulation according to claim 1 wherein the anionic fluorinated surfactants are selected from:



wherein: $X = \text{F}, \text{CF}_3$; $M = \text{H}, \text{NH}_4, \text{Na}, \text{Li}, \text{K}$

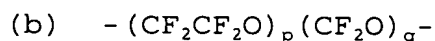
T is a $\text{C}_1\text{-C}_3$ (per)fluoroalkyl group, optionally containing one Cl atom; preferably it is selected from $-\text{CF}_3$, $-\text{C}_2\text{F}_5$, $-\text{C}_3\text{F}_7$, $-\text{CF}_2\text{Cl}$, $-\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}$, $-\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}$; optionally one or two F atoms can be replaced by H.

R_f is a (per)fluoropolyoxyalkylene radical having a number average molecular weight M_n in the range 200-2,000, preferably 350-1,000; R_f is selected in particular from the following classes:

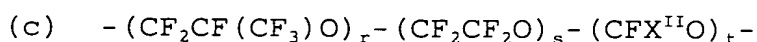


wherein m and n are integers such that the n/m ratio

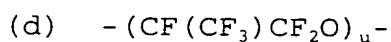
is in the range 0.01-0.5 and the molecular weight is in the above indicated range;



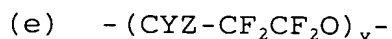
wherein p and q are integers such that the q/p ratio is in the range 0.5-2 and the molecular weight is in the above indicated range;



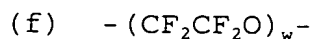
wherein r, s and t are integers such that r+s is in the range 1-50, the t/(r+s) ratio is in the range 0.01-0.05 and the molecular weight is in the above indicated range;



wherein u is an integer such that the molecular weight is in the above indicated range;



wherein Y and Z, equal to or different from each other, are F, Cl or H; v is a number such that the molecular weight is in the above indicated range;



w is a number such that the molecular weight is in the above indicated range.

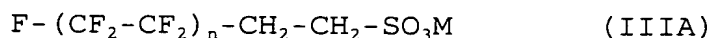
3. A formulation according to claim 2 wherein the anionic fluorinated surfactants (IA) are the compounds having R_f of type (a):



4. A formulation according to claims 1-3 wherein the compounds of formula (IA) are used in admixture with the following anionic surfactants:

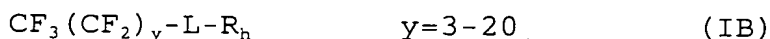


wherein n can range between 4 and 12,



wherein M=H, NH₄, Na, Li, K and n can range between 2 and 5.

5. A formulation according to claims 1-4 wherein the non ionic fluorinated surfactants added to the PTFE polymerization latex have the following structures:



wherein:

R_f is selected from the structures (a), (b), (c), (d), (e), (f) of claim 2;

L is a divalent organic group, a linking group between R_f and R_h, selected from: -CO-NR¹-, -CH₂(OCH₂CHR²)_a-O-, -CH₂(OCH₂CHR²)_b-O-CO-, -CH₂O-(CH₂)_c-CO-O-, -CH₂-CH₂-O-, -CH₂-CH₂-; wherein R¹ is -H or a C₁-C₄ alkyl; R² is -H or a C₁-C₂ alkyl; a, b are numbers from 0 to 6, preferably from 0 to 2; c is a number from 1 to 3;

R_h is a radical having a polyoxyalkylene structure sele-

cted from:

- (i) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$, wherein: q is an integer from 5 to 70, preferably from 6 to 25; Z is selected from $-\text{OH}$, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkoxy;
 - (ii) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_r(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_s\text{CH}_2\text{CHR}^3\text{Z}$, wherein $r+s$ is an integer from 5 to 70, preferably from 10 to 50; the r/s ratio is in the range 0.1-10, preferably 0.5-5; R^3 is selected between $-\text{H}$ and $-\text{CH}_3$; Z is selected between $-\text{OH}$, $\text{C}_1\text{-C}_4$ alkoxy;
6. A formulation according to claim 5 wherein the non ionic surfactants are:
 - the compounds of structure (IB) with $y=5$, $\text{L}=-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $\text{R}_h=-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ wherein $q=6$;
 - the compounds of structure (IIB) having R_f of structure (a) with $\text{T}=-\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}$, m and n such to give a molecular weight in the range 450-650; $\text{L}=-\text{CONH}-$; $\text{R}_h=-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ wherein $q=21$.
 7. A formulation according to claims 1-6 wherein the PTFE is modified with one or more comonomers containing at least one unsaturation of ethylene type in an amount up to 6% molar, preferably up to 1% molar.
 8. A formulation according to claim 7 wherein the comonomers are of both hydrogenated and fluorinated type.
 9. A formulation according to claim 8 wherein the hydroge-

nated comonomers are selected from ethylene, propylene, acrylic monomers, styrene monomers.

10. A formulation according to claim 8 wherein the fluorinated comonomers are selected from:
 - C₃-C₈ perfluoroolefins;
 - C₂-C₈ hydrogenated fluoroolefins, such as vinyl fluoride (VF), vinylidene fluoride (VDF), trifluoroethylene, hexafluoroisobutene, perfluoroalkylethylene CH₂=CH-R_f, wherein R_f is a C₁-C₆ perfluoroalkyl;
 - C₂-C₈ chloro- and/or bromo- and/or iodo-fluoroolefins;
 - CF₂=CFOR_f (per)fluoroalkylvinylethers (PAVE), wherein R_f is a C₁-C₆ (per)fluoroalkyl;
 - CF₂=CFOX (per)fluoro-oxyalkylvinylethers, wherein X is: a C₁-C₁₂ alkyl, or a C₁-C₁₂ oxyalkyl, or a C₁-C₁₂ (per)fluoro-oxyalkyl having one or more ether groups; fluorodioxoles, preferably perfluorodioxoles.
11. A formulation according to claim 10 wherein the fluorinated comonomers are perfluoromethoxydioxole (MDO), perfluoropropylvinylether (PPVE), perfluoromethylvinylether (PMVE) and perfluoropropene (PFP).
12. Dielectric films obtained from the formulation according to claims 1-11 by the deposition of the formulation on a

substratum, subsequent film sintering at a temperature higher than the PTFE melting T and subsequent air-cooling.

13. Dielectric films according to claim 12 wherein the deposition is carried out by spin coating at a spinning rate in the range 3,000-10,000 rpm for a time comprised between 30 seconds and 5 minutes and in which the sintering temperature is higher than 320°C, preferably in the range 390°C-410°C.
14. Dielectric films according to claims 12-13 having a thickness lower than 200 nm, preferably in the range 50 nm-150 nm, a dielectric constant lower than 2.2, a dielectric strength higher than 4 MV/cm and a weight loss at 425°C in the range 0.0008-0.02%/min.
15. Use of dielectric films according to claims 12-14 for the insulation of conductors in integrated circuits.

MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
PATENTS AND TRADEMARKS ITALIAN OFFICE - ROMA

PETITION OF CORRECTION OF THE INVENTORS NAMES

In relation to the patent application for industrial invention No. MI 2000A 001935, filed in Milan on 01.09.2000 in the name of AUSIMONT S.p.A. having the title: "A PTFE-BASED FORMULATON FOR THE INSULATION OF INTEGRATED CIRCUITS" the Applicant, through Mandatary Dr. Daniele SAMA, domiciled in Milano, Via G.B. Morgagni 2, registered in the list with the No. 288, demands to this Honorable Ministry to insert as third inventor the name of the inventor TEMTCHENKO Tatiana.

The above correction is to be reported in all the documents where requested.

It is attached:

- Declaration of agreement of the other two inventors Kapeliouchko Valery, Marchese Enrico.
- New designation of inventors.

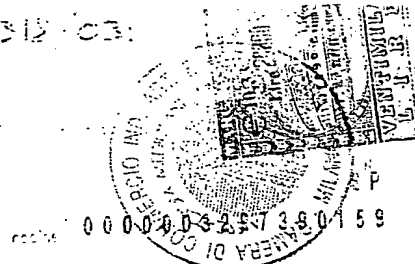
Milano, DEC. 28, 2000

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Dr. Daniele Sama)

AUSIMONT S.p.A.
MILANO



2) Censura/Chiusura
Residenza
codice

E. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.D.E.M.
cognome e nome **SAMA DANIELE**
denominazione studio di appartenenza **SAMA PATENTS**
via **G.B. MORGAGNI** n. **2** città **MILANO** cap **20129** (prov) **M.I.**

3) DOMICILIO ELETTIVO destinatario
via n. città cap (prov)

D. TITOLO classe proposta (sez/cl/sci) gruppo/sottogruppo
"FORMULAZIONE A BASE DI PTFE PER L'ISOLAMENTO DI CIRCUITI INTEGRATI"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒ SE ISTANZA: DATA N° PROTOCOLLO
cognome nome

E. INVENTORI DESIGNATI cognome nome
1) **KAPELIOUCHKO VALERY** 3)
2) **MARCHESE ENRICO** 4)

F. PRIORITÀ
nazione o organizzazione tipo di priorità numero di domanda data di deposito allegato S/R
1) 2)

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA
N. es.
Doc. 1) **2** ☐ PROV n. pag. **4** **4** riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
Doc. 2) ☐ PROV n. tav. disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
Doc. 3) ☐ RIS lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale **MI97A 001767**
Doc. 4) ☐ RIS designazione inventore
Doc. 5) ☐ RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
Doc. 6) ☐ RIS autorizzazione o atto di cessione
Doc. 7) ☐ nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale lire **CINQUECENTO SESSANTACINQUEMILA=** obbligatorio
COMPILATO IL **01 09 2000** FIRMA DEL (I) RICHIEDENTE (I) **p. AUSIMONT S.p.A.**
CONTINUA S/NO **N.O.** **SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)**
DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SINO **SI**

C.C.I.A.A. **MILANO**
UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI **MI2000A 1935** Reg. A
VERBALE DI DEPOSITO NUMERO DI DOMANDA **DUEMILA** del mese di **SETTEMBRE**
L'anno **millenovecento** Il giorno **00**

il (I) richiedente (I) sopraindicato (I) ha (hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIO ROGANTE

IL DEPOSITANTE **M. P. I.**
dell'ufficio **M. CORTONESI**

RIASSUNTO INVENZIONE, CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

MI 2000 A00 4935

REG. A

DATA DI DEPOSITO

01/09/2000 AF 2318/031

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

D. TITOLO

"FORMULAZIONE A BASE DI PTFE PER L'ISOLAMENTO DI CIRCUITI INTEGRATI"

L. RIASSUNTO

FORMULAZIONE A BASE DI PTFE, OMOPOLIMERO O MODIFICATO, COMPRENDENTE:

- 1) LATTICE DI DETTO PTFE CON DIAMETRO DELLE PARTICELLE COMPRESO TRA 5 E 100 nm, COMPRENDENTE UN TENSIOATTIVO FLUORURATO ANIONICO IN QUANTITÀ COMPRESA TRA 2 E 25% IN PESO SUL PTFE;
- 2) UN TENSIOATTIVO FLUORURATO NON IONICO ADDIZIONATO AL LATTICE DI PTFE IN UNA QUANTITÀ COMPRESA TRA 18 E 60% IN PESO SUL PTFE.

M. DISEGNO



TV

Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

* * * * *

MI 2000 A 001935

La presente invenzione è relativa ad un materiale (per)-
fluorurato dielettrico per l'isolamento di circuiti integrati
ad alta frequenza, sotto forma di film aventi un'ottima ade-
sione al substrato e spessore inferiore a 200 nm.

In particolare l'invenzione riguarda un materiale per-
fluorurato dielettrico, per l'isolamento di circuiti integrati
ad alta frequenza, sotto forma di un film omogeneo, sostan-
zialmente privo di difetti, ottenuto da una nanoemulsione di
PTFE con diametro delle particelle compreso tra 5 e 100 nm; i
film dell'invenzione sono caratterizzati da un'ottima adesione
al substrato, uno spessore inferiore a 200nm, una rigidità
dielettrica superiore a 4MV/cm, ed una perdita in peso a 425°C
compresa tra circa 0,0008%/minuto e 0,02%/minuto.

I moderni circuiti integrati ad alta frequenza contengono
decine di milioni di transistor situati su pochi centimetri
quadrati di cristallo di silicio e lavorano con frequenze del-
l'ordine di 1000 MHz. Tutti i transistor di questi circuiti
integrati devono essere collegati tra loro mediante conduttori
di elettricità. I moderni circuiti integrati contengono fino a
sei strati di elementi conduttori. A causa delle dimensioni
della densità di posizionamento dei transistor, è preferibile

1 SET. 2000



che sia le dimensioni degli elementi conduttori che lo spazio di separazione tra i conduttori siano il più possibile ridotti. Attualmente, i circuiti integrati vengono prodotti con conduttori aventi uno spessore di 180nm e la separazione è inferiore a 200nm. Nei prossimi anni si prevede la riduzione dello spessore dei conduttori fino a 100nm.

La riduzione delle dimensioni dei conduttori e della separazione tra i conduttori genera alcuni problemi. Il problema principale è dovuto ad un aumento del ritardo resistenza-capacità (RC delay), legato all'aumento della resistenza a causa di una diminuzione della sezione del conduttore e all'aumento della capacità a causa dell'avvicinamento dei conduttori. Inoltre, l'aumento della capacità comporta la diminuzione dell'intensità del segnale a causa di interferenza tra i conduttori e aumenta il calore sviluppato dal circuito integrato con conseguente aumento del consumo energetico del circuito. Ciò rende necessario un raffreddamento più intenso del circuito.

Questi problemi possono essere risolti riducendo la capacità tra gli elementi conduttori mediante l'impiego di un materiale isolante avente una costante dielettrica non elevata. Attualmente come isolante tra gli elementi conduttori dei circuiti integrati viene impiegato ossido di silicio, che tuttavia presenta una costante dielettrica elevata ($\epsilon=4,2$). Una costante dielettrica più bassa è quella dell'aria ($\epsilon=1.01$), che però non garantisce l'isolamento dei conduttori, in quanto

presenta valori non accettabili di rigidità dielettrica, inferiori a 0,01 MV/cm. Il voltaggio utilizzato dai moderni circuiti integrati è di 3,3 V, la distanza tra i conduttori è dell'ordine di 200 nm, per cui $3,3/200$ dà un valore di 0,165 MV/cm o 16,5 V/ μ m. Pertanto, la rigidità dielettrica del materiale dielettrico utilizzato deve risultare superiore di almeno un ordine di grandezza a questo valore. Inoltre, è preferibile utilizzare un materiale isolante con una rigidità dielettrica più alta possibile, in quanto nel caso di materiale dielettrico poroso, la rigidità dielettrica rimane su valori accettabili.

Lo spessore del film del materiale dielettrico deve essere molto basso per garantire elevate prestazioni dei circuiti integrati. Inoltre, nei moderni circuiti si utilizzano spesso di circa 500 nm, e si prevede che la costante tendenza alla miniaturizzazione richieda materiali dielettrici con spessore inferiore a 200 nm.

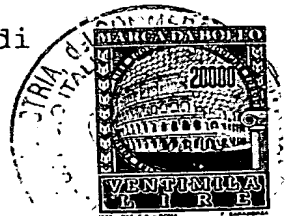
I circuiti integrati durante il processo di produzione vengono sottoposti a diversi trattamenti termici, e quindi, è importante che il materiale dielettrico abbia una resistenza termica adeguata per non essere danneggiato durante questi trattamenti. In particolare, il materiale dielettrico deve resistere per breve tempo a temperature superiori a 350°C.

E' noto che il politetrafluoroetilene (PTFE) ha una tra le più basse costanti dielettriche ($\epsilon=2,05$) dei materiali so-

lidi, e la più bassa in assoluto rispetto ai materiali solidi non porosi che resistono a temperature superiori a 350°C. Pertanto è il materiale ideale per l'impiego come dielettrico isolante per i circuiti integrati ad alta frequenza. Il problema è ottenere un film sottile di PTFE senza difetti con una elevata rigidità dielettrica.

Nei brevetti US 5.889.104 e US 6.071.600 è descritto come ottenere un materiale dielettrico per i circuiti integrati da dispersioni acquose di PTFE mediante spin coating. In questi brevetti viene descritto l'ottenimento del materiale dielettrico da dispersioni di PTFE con particelle aventi diametro inferiore a 100nm. Le dispersioni di PTFE utilizzate negli esempi contengono una quantità di tensioattivo anionico perfluorurato (perfluorooctanoato di ammonio) compresa tra 62,5% e 70% in peso rispetto al PTFE. Prove effettuate dalla Richiedente (si vedano gli esempi di confronto) mostrano che queste dispersioni di PTFE danno luogo a film che presentano difetti e disomogeneità. Questi film pertanto non sono in grado di garantire buone proprietà elettriche. Inoltre nei brevetti US 5.889.104 e US 6.071.600 non viene riportato alcun valore di rigidità dielettrica dei film ottenuti.

Nel brevetto U.S. 5.928.791 è descritto un metodo per migliorare la rigidità dielettrica di film sottili di PTFE impiegati in circuiti integrati. Il metodo descritto prevede un rapido raffreddamento dopo la sinterizzazione del film di



PTFE. Negli esempi si utilizzano dispersioni di PTFE con le particelle aventi un diametro medio dell'ordine di 200nm e si ottengono film con una rigidità dielettrica inferiore a 4 MV/cm, dell'ordine 3,25-3,5 MV/cm, ma aventi uno spessore elevato, compreso tra 500 nm e 1000 nm. Tale spessore del film del materiale dielettrico risulta troppo elevato e pertanto non soddisfacente al fine di garantire elevate prestazioni dei circuiti integrati.

Era pertanto sentita l'esigenza di avere disponibile un materiale dielettrico per circuiti integrati, sotto forma di film omogeneo, sostanzialmente privo di difetti, avente la seguente combinazione di proprietà:

- un'ottima adesione al substrato;
- un'elevata rigidità dielettrica, superiore a 4 MV/cm;
- uno spessore inferiore a 200 nm;
- una perdita in peso a 425°C compresa tra circa 0,0008%/minuto e 0,02%/minuto.

Costituisce pertanto un oggetto della presente invenzione una formulazione a base di politetrafluoroetilene (PTFE), omopolimero o modificato, comprendente:

- 1) lattice di detto PTFE con diametro delle particelle compreso tra 5 e 100 nm, comprendente un tensioattivo fluorurato anionico in quantità compresa tra 2 e 25% in peso sul PTFE, preferibilmente 3-20% in peso sul PTFE;
- 2) un tensioattivo fluorurato non ionico addizionato al latti-

ce di PTFE in una quantità compresa tra 18 e 60% in peso sul PTFE, preferibilmente 25-45% in peso sul PTFE.

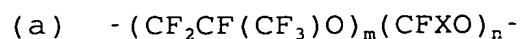
I tensioattivi fluorurati anionici utilizzati in fase di polimerizzazione per ottenere la dispersione a base di PTFE dell'invenzione, sono scelti tra i seguenti composti:



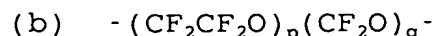
in cui: $X=F, CF_3$; $M=H, NH_4, Na, Li, K$

T è un gruppo (per)fluoroalchilico C_1-C_3 , opzionalmente contenente un atomo di Cl; preferibilmente è scelto tra $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, $-CF_2Cl$, $-C_2F_4Cl$, $-C_3F_6Cl$; opzionalmente uno o due atomi di F potendo essere sostituiti da H.

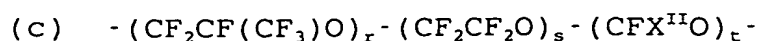
R_f è un radicale (per)fluoropoliossialchilenico avente un peso molecolare medio numerico M_n compreso tra 200 e 2.000, preferibilmente tra 350 e 1.000; R_f è scelto in particolare tra le seguenti classi:



dove m e n sono numeri tali che il rapporto n/m sia compreso tra 0,01 e 0,5 ed il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;

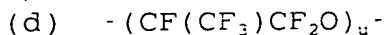


dove p e q sono numeri tali che il rapporto q/p sia compreso tra 0,5 e 2 ed il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;

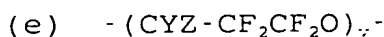


dove r, s e t sono numeri tali che $r+s$ sia compreso tra 1

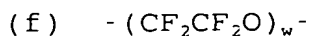
e 50, il rapporto $t/(r+s)$ sia compreso tra 0,01 e 0,05 ed il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;



dove u è un numero tale che il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;

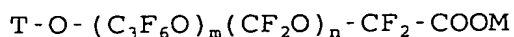


dove Y e Z, uguali o diversi tra loro, sono F, Cl o H; v è un numero tale che il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;



w è un numero tale che il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;

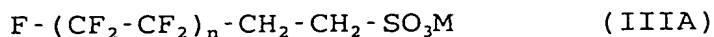
Tra i composti di formula (IA) sono preferiti come tensioattivi anionici quelli aventi R_f di tipo (a):



Opzionalmente i composti di formula (IA) possono essere impiegati in miscela con i seguenti tensioattivi anionici:



dove n può variare tra 4 e 12,



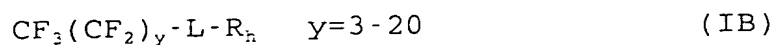
in cui $M=H, NH_4, Na, Li, K$ ed n può variare tra 2 e 5.

La quantità di tensioattivo opzionale (IIA) e/o (IIIA) è inferiore al 50% in peso rispetto al tensioattivo (IA).

La quantità di tensioattivo anionico impiegato in polimerizza-

zione è tale che il rapporto in peso tra il tensioattivo e il TFE convertito in polimero è inferiore a 1, preferibilmente compreso tra 0,02 e 0,25. Il tensioattivo può anche essere alimentato in parte all'inizio della polimerizzazione ed in parte durante la reazione di polimerizzazione.

I tensioattivi fluorurati non ionici che vengono addizionati al lattice di PTFE ottenuto dalla polimerizzazione hanno la seguente struttura:



in cui:

R_f è scelto tra le strutture (a), (b), (c), (d), (e), (f) sopra definite;

L è un gruppo organico divalente, pontante tra R_f e R_h , scelto tra: $-\text{CO-NR}^1-$, $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CHR}^2)_a\text{-O-}$, $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CHR}^2)_b\text{-O-CO-}$, $-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_c\text{-CO-O-}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O-}$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$; dove R^1 è -H oppure un alchile $\text{C}_1\text{-C}_4$; R^2 è -H oppure un alchile $\text{C}_1\text{-C}_2$; a, b sono numeri da 0 a 6, preferibilmente da 0 a 2; c è un numero da 1 a 3;

R_h è un radicale a struttura poliossialchilenica scelto tra:

- (i) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$, dove: q è un intero da 5 a 70, preferibilmente da 6 a 25; Z è scelto tra -OH, alcossi $\text{C}_1\text{-C}_4$;
- (ii) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_r(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_s\text{CH}_2\text{CHR}^3\text{Z}$, dove: r+s è un intero tra 5 e 70, preferibilmente tra 10 e 50; il rapporto r/s è compreso tra 0,1 e 10, preferibilmente tra 0,5 e 5; R^3 è



- scelto tra $-H$ e $-CH_3$; Z è scelto tra $-OH$, alcossi C_1-C_4 ;
- Preferibilmente si utilizzano come tensioattivi non ionici:
- i composti di struttura (IB) con $y=5$, $L=-CH_2-CH_2-O-$, ed $R_h=-(CH_2CH_2O)_qCH_2CH_2OH$ dove $q=6$, detti composti sono commercializzati con il nome FORAFAC 1110D[®];
 - i composti di struttura (IIB) aventi R_f di struttura (a) con $T=-C_3F_6Cl$, m ed n tali da dare un peso molecolare compreso tra 450 e 650; $L=-CONH-$; $R_h=-(CH_2CH_2O)_qCH_2CH_2OCH_3$ dove $q=21$, detti composti sono commercializzati con il nome Fluorolink C455[®].

Il lattice di PTFE omopolimero o modificato con diametro delle particelle compreso tra 5 e 100 nm si ottiene con il processo di polimerizzazione radicalica del tetrafluoroetilene in presenza di una microemulsione contenente i tensioattivi anionici (IA) sopra indicati, detto processo essendo descritto nel brevetto EP 969027 a nome della Richiedente, qui incorporato integralmente per riferimento. Le microemulsioni impiegate per la polimerizzazione sono descritte nei brevetti US 4.864.006 e US 4.990.283.

Tra le preferite per la presente invenzione sono le nanoemulsioni di PTFE con diametro medio delle particelle del lattice compreso tra 5 e 100nm, preferibilmente tra 10 e 50nm, delle seguenti classi:

- nanoemulsioni di PTFE omopolimero: l'utilizzo delle nanoemulsioni di PTFE omopolimero permette di ottenere un materiale dielettrico con maggiore stabilità termica rispetto al PTFE

modificato.

- nanoemulsioni di PTFE modificato, cioè copolimeri del TFE con uno o più comonomeri che contengono almeno una insaturazione del tipo etilenico in quantità fino a 6% molare, preferibilmente fino a 1% molare. Generalmente, l'utilizzo delle nanoemulsioni di PTFE modificato permette di ottenere un materiale dielettrico con migliori caratteristiche elettriche rispetto al PTFE omopolimero.

I comonomeri che possono essere utilizzati per preparare il PTFE modificato, sono sia di tipo idrogenato che fluorurato; tra i comonomeri idrogenati si possono citare:

- etilene, propilene, monomeri acrilici, ad esempio metilmetacrilato, acido (met)acrilico, butilacrilato, idrossietilesilacrilato, monomeri stirenici, quali ad esempio stirene.

Tra i comonomeri fluorurati si possono citare:

- le perfluoroolefine C_3-C_8 , quali esafluoropropene (HFP);
- le fluoroolefine idrogenate C_2-C_8 , quali fluoruro di vinile (VF), fluoruro di vinilidene (VDF), trifluoroetilene, esafluoroisobutene, perfluoroalchiletilene $CH_2=CH-R_f$, dove R_f è un perfluoroalchile C_1-C_6 ;
- le cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine C_2-C_8 , quali il clorotrifluoroetilene (CTFE);
- i (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $CF_2=CFOR_f$, dove R_f è un (per)fluoroalchile C_1-C_6 , ad esempio CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 ;
- (per)fluoro-ossialchilvinileteri $CF_2=CFOX$, dove X è: un

alchile C_1-C_{12} , o un ossialchile C_1-C_{12} , o un (per)fluoro-ossialchile C_1-C_{12} avente uno o più gruppi eterici, ad esempio perfluoro-2-propossi-propile; fluorodiossoli, preferibilmente perfluorodiossoli.

Preferiti sono i comonomeri fluorurati, preferibilmente quelli che non compromettono la stabilità termica del PTFE, in particolare perfluorometossidioso (MDO), perfluoropropilvinilene (PPVE), perfluorometilvinilene (PMVE) e perfluoropropene (PFP).

Le formulazioni della presente invenzione sono utilizzate in forma di film dielettrico per l'isolamento di circuiti integrati. Lo spessore dei film ottenuti risulta inferiore a 200 nm, la loro rigidità dielettrica superiore a 4 MV/cm.

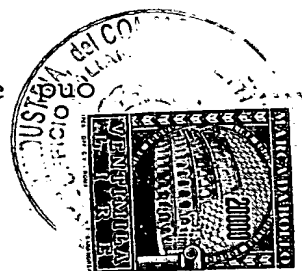
I film dielettrici dell'invenzione per l'isolamento di circuiti integrati si ottengono per deposizione della formulazione sopra definita su un substrato (circuiti integrati), preferibilmente impiegando la tecnica di spin coating, successiva sinterizzazione ad una temperatura superiore alla T di fusione del PTFE, successivo raffreddamento all'aria.

In una realizzazione preferita dell'invenzione, la deposizione viene effettuata tramite spin coating, utilizzando preferibilmente una velocità di spinning costante, compresa tra 3000 e 10000 rpm per un tempo generalmente compreso tra 30 secondi e 5 minuti per assicurare l'uniformità di spessore ed omogeneità del film depositato. In seguito, il film ottenuto

viene sinterizzato ad una temperatura superiore a 320°C , preferibilmente compresa tra 390°C e 410°C ; successivamente il film sinterizzato viene raffreddato all'aria. Si ottiene un film di materiale dielettrico avente un'ottima adesione al substrato, con una costante dielettrica inferiore a 2,2, uno spessore minore di 200nm, la rigidità dielettrica essendo superiore a 4MV/cm e la perdita in peso a 425°C compresa tra 0,0008 e 0,02%/min.

La quantità totale di tensioattivi non ionici e anionici impiegata nella presente invenzione deve essere tale da garantire una buona bagnabilità del wafer di silicio. Un quantitativo eccessivo di tensioattivi produce difettosità di superficie nei film ottenuti. Utilizzando un quantitativo di tensioattivo anionico fluorurato superiore al 25% in peso rispetto al PTFE, si può ottenere una dispersione che bagna la superficie del wafer, ma i film ottenuti sono disomogenei, e non si riesce ad ottenere un film continuo con spessore inferiore a 200 nm. Si presume che questo effetto possa essere dovuto al fatto che aumentando la quantità del tensioattivo anionico, aumenta lo spessore del doppio strato elettrico attorno alle particelle della dispersione. Questo comporta un notevole incremento della viscosità della dispersione e non permette alle particelle di avvicinarsi per formare un film compatto e omogeneo.

La formulazione oggetto della presente invenzione



essere opzionalmente addizionata con acqua, solventi organici, come ad esempio alcool etilico o isopropilico; promotori di adesione, etc; agenti espandenti e altri additivi, come ad esempio ossido di silicio per migliorare le proprietà meccaniche.

Come detto, la formulazione oggetto della presente invenzione consente di ottenere film isolanti con una costante dielettrica inferiore a 2,2, spessore minore di 200 nm, preferibilmente compreso tra 50 nm e 150 nm, ed una rigidità dielettrica superiore a 4MV/cm ed aventi una perdita in peso a 425°C compresa tra 0,0008 e 0,02%/min. Tale combinazione di proprietà è ottimale per l'utilizzo come materiale dielettrico per l'isolamento dei conduttori nei circuiti integrati.

I seguenti esempi vengono citati a titolo illustrativo, ma non limitativo della portata dell'invenzione.

Esempi

Caratterizzazione:

- La determinazione della temperatura di prima fusione viene condotta attraverso la tecnica della calorimetria differenziale, usando un calorimetro Perkin Elmer del tipo DSC 7. Circa 10 mg di polimero essiccato sono riscaldati da temperatura di 220°C fino a 370°C ad una velocità di 10°C/min. La temperatura corrispondente al massimo dell'endoterma di fusione viene indicata come temperatura di prima fusione del polimero.
- La stabilità termica viene misurata mediante analisi termo-

gravimetrica impiegando uno strumento Perkin Elmer, serie 7. Circa 10 mg di polimero essiccato vengono scaldati da temperatura ambiente fino a 425°C alla velocità di 20°C/min. Giunti a 425°C, la temperatura viene stabilizzata automaticamente dallo strumento ed il campione viene mantenuto a quella temperatura per 2 ore. La perdita percentuale in peso viene quindi registrata e utilizzata come indice della stabilità termica del polimero.

- Il diametro medio delle particelle viene misurato per mezzo di uno strumento basato sulla diffusione di luce laser, in particolare sulla Photon Correlation Spectroscopy, dotato di correlatore Brookhaven modello 2030 AT e sorgente di luce Laser ad Argon di lunghezza d'onda 514,5 nm della Spectra-Physics. I campioni di lattice da sottoporre a misurazione, vengono diluiti opportunamente con acqua filtrata a 0,2 µm su filtro Millipore. La misura di scattering viene eseguita a temperatura ambiente ad un angolo di 90°. Il diametro delle particelle di lattice viene ottenuto mediante il metodo dei cumulanti.

- Il contenuto di polimero nel lattice scaricato dal reattore viene stimato per perdita in peso a 150°C per 1 ora. In particolare circa 20 grammi di lattice vengono pesati in un bicchiere di vetro e messi in stufa ad essiccare per 1 ora a 150°C. Il contenuto in secco del lattice si ottiene dalla formula:
$$\text{Secco \%} = 100 \times \text{peso dopo essiccazione} / \text{peso iniziale lattice};$$

- La deposizione del film di PTFE su un wafer di silicio avente dimensione 40x40 mm, viene realizzata con uno spin coater modello SCS P-6708/6712 di Specialty Coating Systems, Inc. (velocità massima di rotazione del chuck= 8000 RPM, tempo massimo di accelerazione/decelerazione= 30 secondi, tempo massimo di spinning= 999 secondi);
- Il potere bagnante del formulato applicato su wafer di silicio viene valutato visivamente osservando il comportamento di una goccia della formulazione posizionata sul supporto. Se la goccia mantiene la sua forma sferica, il potere bagnante è ritenuto insufficiente ("no" in Tabella 2), mentre la valutazione "si" in Tabella 2 corrisponde alla completa distensione (spreading) della goccia immediatamente dopo il suo posizionamento sul wafer;
- Lo spessore del film depositato viene determinato mediante un microscopio a forze atomiche (AFM);
- La qualità del film ottenuto viene valutata utilizzando la seguente scala di valutazione in Tabella 2:
 - ottima: film omogeneo privo di difetti superficiali;
 - buona: film omogeneo con un numero di difetti superficiali inferiore a 5 sul campione di wafer di silicio;
 - discreta: film senza fratture con un numero di difetti superficiali inferiore a 10 sul campione di wafer di silicio;
 - scadente: film fratturato, disomogeneo e con elevato numero di difetti sul campione di wafer di silicio.

Per determinare le caratteristiche elettriche dei film di PTFE vengono realizzati condensatori MOS con contatti circolari di diametro variabile tra 50 e 400 μm sulla superficie dei film depositati e sinterizzati. Per realizzare i condensatori MOS viene depositato un film di alluminio per mezzo di evaporazione a cannone elettronico con vuoto base $< 10^{-7}$ mbar. La costruzione di contatti circolari viene realizzata mediante processi di lift-off (rimozione del metallo dalle zone non di interesse) o mediante rimozione chimica delle parti non di interesse. Il metodo preferito è la rimozione chimica, la quale non genera i possibili difetti nel film di PTFE. Per la rimozione chimica è stata utilizzata una soluzione di HF, H_2O_2 e acqua deionizzata in proporzioni 1:2:50 in peso.

- La capacità è stata misurata con un C-V analyzer Keithley 590. La capacità di un condensatore MOS con l'elettrodo a semiconduttore costituito da silicio molto drogato (degenerato), può essere approssimata alla capacità di un condensatore piano (avendo assunto trascurabile il contributo dato alla capacità dalla zona svuotata del semiconduttore all'interfaccia):

$$C = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 \cdot A / d \quad (2)$$

dove:

A= area del condensatore;

d= spessore del film di PTFE misurato mediante microscopio a forze atomiche;

ϵ_0 = costante dielettrica del vuoto



ϵ_r = costante dielettrica del film di PTFE.

La costante dielettrica del film di PTFE viene calcolata secondo la formula (2) dalle misure di capacità e area del condensatore, e spessore del film. Considerando diverse aree del condensatore, si sono trovati valori uniformi della costante dielettrica del film PTFE

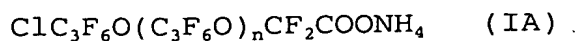
- La rigidità dielettrica viene misurata sui condensatori MOS ottenuti da film di PTFE. Il wafer di silicio viene collegato a massa mediante pasta d'argento, mentre i contatti in alluminio vengono collegati ad una sorgente di tensione variabile connessa in serie ad un picoamperometro (HP4140B).

- L'adesione del film sulla superficie del wafer viene valutata utilizzando il metodo di cross cut (ASTM D3359-87) che prevede l'incisione sulla superficie del film di 100 quadratini di lato 1 mm, utilizzando una lama da taglio e successiva asportazione dei quadratini mediante applicazione del nastro adesivo. Alla fine del test viene controllata la quantità di quadratini asportati che corrisponde alla percentuale di adesione.

Esempio 1

In un reattore di vetro vengono introdotte:

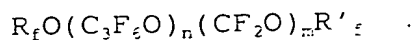
- 5 parti di un tensioattivo perfluorurato anionico avente struttura (IA):



dove n è tale che il peso molecolare acidimetrico sia pari a

530;

- 3 parti di un perfluoropolietere con struttura:



dove n ed m sono interi tali da dare peso molecolare medio numerico di circa 700; R_f , R'_f , uguali o diversi tra loro sono perfluoroalchili da 1 a 3 atomi di carbonio;

- 8 parti di acqua.

La microemulsione risultante risulta essere perfettamente limpida.

3810 grammi della microemulsione ottenuta vengono addizionati a 29 litri di acqua accuratamente degasata in una autoclave da 50 litri attrezzata con un agitatore meccanico e precedentemente messa sotto vuoto. Nel reattore erano stati precedentemente caricati anche 140 grammi di paraffina con punto di ramollimento compreso tra 52°C-54°C. In autoclave vengono inviati 900 mbar di etano. L'autoclave è tenuta sotto agitazione meccanica ed è pressurizzata con tetrafluoroetilene (TFE) fino ad una pressione di 20 bar ad una temperatura di 88°C. A questo punto in autoclave vengono inviati 500 cc di soluzione di $(NH_4)_2S_2O_8$ (APS) corrispondenti a 5000 mg di APS come iniziatore di polimerizzazione.

Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar, si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore

viene innalzata fino a 100°C ad una velocità pari a 0,7°C/min. Dopo 32 minuti, l'alimentazione di TFE viene interrotta, il reattore evacuato e posto sotto raffreddamento.

Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 17 nm. Il lattice scaricato ha una concentrazione di 312 gr. PTFE/ kg dispersione. Il lattice di PTFE contiene una concentrazione in peso di tensioattivo perfluorurato anionico pari a 8,65% su PTFE.

Dall'analisi DSC risulta che il polimero ottenuto mostra una temperatura di prima fusione di 323,6°C, e dall'analisi TGA viene determinata una perdita in peso a 425°C in 2 ore di 0,75 % peso, che equivale ad un indice di buona stabilità termica.

Esempio 2

3810 grammi della microemulsione ottenuta nell'esempio 1 vengono addizionati a 29 litri di acqua accuratamente degasata in una autoclave da 50 litri attrezzata con un agitatore meccanico e precedentemente messa sotto vuoto. Nel reattore erano stati precedentemente caricati anche 140 grammi di paraffina con punto di rammollimento compreso tra 52°C-54°C. In autoclave vengono inviati 900 mbar di etano e 150 grammi di perfluorometossidiossido (MDO). L'autoclave è tenuta sotto agitazione meccanica ed è pressurizzata con tetrafluoroetilene (TFE) fino ad una pressione di 20 bar ad una temperatura di 88°C. A que-

sto punto in autoclave vengono inviati 500 cc di soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) corrispondenti a 5000 mg di APS come iniziatore di polimerizzazione.

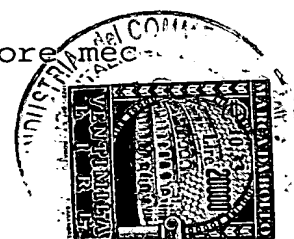
Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar, si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene innalzata fino a 100°C ad una velocità pari a 0,7°C/min. Dopo 40 minuti, l'alimentazione di TFE viene interrotta, il reattore evacuato e posto sotto raffreddamento.

Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 23 nm. Il lattice scaricato ha una concentrazione di 315 gr. PTFE/ kg dispersione. Il lattice di PTFE contiene una concentrazione in peso di tensioattivo perfluorurato anionico pari a 8,57% su PTFE.

Dall'analisi DSC risulta che il polimero ottenuto mostra una temperatura di prima fusione di 321,6°C, e dall'analisi TGA viene determinata una perdita in peso a 425°C in 2 ore di 0,98 % peso, che equivale ad un indice di buona stabilità termica.

Esempio 3

2500 grammi della microemulsione ottenuta nell'esempio 1 vengono addizionati a 29 litri di acqua accuratamente degasata in una autoclave da 50 litri attrezzata con un agitatore mec-



canico e precedentemente messa sotto vuoto. Nel reattore erano stati precedentemente caricati anche 140 grammi di paraffina con punto di rammollimento compreso tra 52°C-54°C. In autoclave vengono inviati 600 mbar di etano e 150 grammi di perfluorometossidiossido (MDO). L'autoclave è tenuta sotto agitazione meccanica ed è pressurizzata con tetrafluoroetilene (TFE) fino ad una pressione di 20 bar ad una temperatura di 85°C. A questo punto in autoclave vengono inviati 500 cc di soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) corrispondenti a 5000 mg di APS come iniziatore di polimerizzazione.

Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar, si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene innalzata fino a 95°C ad una velocità pari a 0,5°C/min. Dopo 25 minuti, l'alimentazione di TFE viene interrotta, il reattore evacuato e posto sotto raffreddamento.

Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 23 nm. Il lattice scaricato ha una concentrazione di 156 gr. PTFE/ kg dispersione. Il lattice di PTFE contiene una concentrazione in peso di tensioattivo perfluorurato anionico pari a 17,31% su PTFE.

Dall'analisi DSC risulta che il polimero ottenuto mostra una temperatura di prima fusione di 319,8°C.

Esempio 4

2130 grammi della microemulsione dell'esempio 1 vengono addizionati a 30 litri di acqua accuratamente degasata in una autoclave da 50 litri attrezzata con un agitatore meccanico e precedentemente messa sotto vuoto. Nel reattore erano stati precedentemente caricati anche 140 grammi di paraffina con punto di rammollimento compreso tra 52°C-54°C. L'autoclave è tenuta sotto agitazione meccanica ed è pressurizzata con TFE fino ad una pressione di 20 bar ad una temperatura di 80°C. In autoclave vengono inviati 500 cc di soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) corrispondenti a 2.500 mg di APS.

Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar, si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene innalzata fino a 100°C ad una velocità pari a 1,0°C/min. Dopo 25 minuti l'alimentazione di TFE viene interrotta, il reattore evacuato e posto sotto raffreddamento. Si ottiene una dispersione acquosa contenente 375 g/Kg di PTFE. Il lattice di PTFE contiene una concentrazione in peso di tensioattivo perfluorurato anionico pari a 3,65% su PTFE.

Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 77 nm.

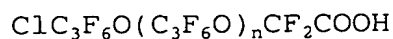
L'analisi DSC mostra una temperatura di prima fusione di 331,1°C. Il polimero mostra a 425°C in un intervallo di 2 ore

una perdita in peso pari a 0,115%, indice di un'ottima stabilità termica.

Esempio 5

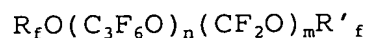
In un reattore di vetro vengono introdotte:

- 5 parti di un sale ammonico di un acido (tensioattivo perfluorurato anionico) avente struttura (IA)



dove n è tale che il peso molecolare acidimetrico sia pari a 530;

- 3 parti di un perfluoropolietere con struttura:



dove n ed m sono interi tali da dare peso molecolare medio numerico di circa 440; R_f , R'_f , uguali o diversi tra loro sono perfluoroalchili da 1 a 3 atomi di carbonio;

- 8 parti di acqua.

La microemulsione risultante risulta essere perfettamente limpida. Nel reattore da 50 litri vengono caricati 30 litri di acqua accuratamente degasata. Nel reattore erano stati precedentemente caricati anche 140 grammi di paraffina con punto di rammollimento compreso tra 52°C-54°C. Il reattore viene messo sotto vuoto per 10 minuti e successivamente pressurizzato a 20 bar e portato alla temperatura di 80°C. A questo punto vengono inviati nel reattore 2130 grammi della microemulsione precedente. Successivamente in autoclave vengono inviati 500 cc di soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) corrispondenti a 1.500 mg di

APS.

Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene innalzata fino a 100°C ad una velocità pari a 1,0°C/min. Dopo 15 minuti, l'alimentazione di TFE viene interrotta, il reattore evacuato e posto sotto raffreddamento. Si ottiene una dispersione acquosa contenente 245 g/Kg di PTFE. Il lattice di PTFE contiene una concentrazione in peso di tensioattivo perfluorurato anionico pari a 6,53% su PTFE.

Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 71 nm.

Il polimero mostra a 425°C in un intervallo di 2 ore una perdita in peso pari a 0,096%, indice di un'ottima stabilità termica. L'analisi DSC mostra una temperatura di prima fusione di 331,2°C.

Esempio 6

2000 grammi della microemulsione ottenuta nell'esempio 1 vengono addizionati a 31 litri di acqua accuratamente degasata in una autoclave da 50 litri attrezzata con un agitatore meccanico e precedentemente messa sotto vuoto. In autoclave vengono inviati 400 mbar di etano. L'autoclave è tenuta sotto agitazione meccanica ed è pressurizzata con tetrafluoroetilene (TFE) fino ad una pressione di 20 bar ad una temperatura di 100°C.



85°C. A questo punto in autoclave vengono inviati 500 cc di soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) corrispondenti a 5000 mg di APS come iniziatore di polimerizzazione.

Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar, si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene innalzata fino a 95°C ad una velocità pari a 0,33°C/min. Dopo che si è avuta la reazione di 10 Kg di TFE, si alimentano nell'autoclave 250 grammi di di-iodio-perfluorobutano $\text{C}_4\text{F}_8\text{I}_2$. Quando sono reagiti 11 Kg di TFE, l'alimentazione di TFE viene interrotta, il reattore evacuato e posto sotto raffreddamento.

Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 52 nm. Il lattice scaricato ha una concentrazione di 295 gr. PTFE/ kg dispersione. Il lattice di PTFE contiene una concentrazione in peso di tensioattivo perfluorurato anionico pari a 6,1% su PTFE.

Esempio 7 (di confronto)

In una autoclave da 50 litri attrezzata con un agitatore meccanico e precedentemente messa sotto vuoto vengono inviati 11 grammi della soluzione acquosa del perfluorooctanoato di ammonio, e 31 litri di acqua demineralizzata accuratamente degasata. Nel reattore erano stati precedentemente caricati anche 140 grammi di paraffina con punto di rammollimento com-

preso tra 52°C-54°C. L'autoclave è tenuta sotto agitazione meccanica ed è pressurizzata con TFE fino ad una pressione di 20 bar ad una temperatura di 62°C. In seguito, vengono alimentati 500 cc di soluzione di $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (APS) e perossido disuccinico (DSAP) corrispondenti a 150 mg di APS e 3.000 mg di DSAP.

Quando la pressione nel reattore è calata di 0,5 bar, si inizia ad alimentare TFE per mezzo di un compressore in modo da mantenere una pressione costante di 20 bar all'interno del reattore. Nel frattempo la temperatura interna del reattore viene innalzata fino a 80°C ad una velocità pari a 0,5°C/min. Durante la reazione nell'autoclave vengono alimentati 50,5 grammi della soluzione acquosa a 100 grammi/litro di perfluoroottanoato di ammonio (PFOA). Dopo 90 minuti, l'alimentazione di TFE viene interrotta, quando sono reagiti 15800 grammi di TFE, il reattore sfiatato e posto sotto raffreddamento. Il lattice scaricato ha una concentrazione di 510 gr PTFE/litro acqua.

Il diametro delle particelle primarie di polimero misurato via Laser Light Scattering (LLS) risulta pari a 230 nm. Il lattice di PTFE ottenuto viene concentrato fino ad una concentrazione di PTFE pari a 60% in peso. Il lattice di PTFE contiene una concentrazione in peso di tensioattivo perfluorurato anionico PFOA pari a 0,08% su PTFE.

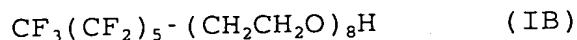
Il polimero mostra a 425°C in un intervallo di 2 ore una

perdita in peso pari a 0,05%. L'analisi DSC mostra una temperatura di prima fusione di 343°C.

Esempio 8

Un wafer di silicio avente dimensione 40x40 mm è stato completamente ricoperto con una formulazione dell'invenzione avente la seguente composizione:

- 100 g del lattice di PTFE ottenuto nell'esempio 1;
- 56 g di acqua demineralizzata;
- 30% in peso su PTFE di un tensioattivo non ionico fluorurato di struttura (IB):



detto tensioattivo è presente in una soluzione al 40% in acqua/isopropanolo, commercializzata come Forafac® 1110D.

Il wafer di silicio è stato quindi sottoposto alla tecnica di spin coating ad una velocità di 5000 RPM per durata pari a 60 secondi. Il film di PTFE formatosi dopo tale procedura è stato dapprima essiccato e successivamente sinterizzato a temperatura di 400°C per 2 min. e in seguito raffreddato all'aria. Di seguito è stata valutata la qualità del film ottenuto dopo essiccamento e dopo sinterizzazione, l'adesione del film di PTFE alla superficie di wafer, lo spessore e le proprietà dielettriche. I risultati sono riportati in Tabella 2.

Esempio 9

Un wafer di silicio avente le dimensioni sopra indicate è stato completamente ricoperto con una formulazione dell'inven-

zione avente la seguente composizione:

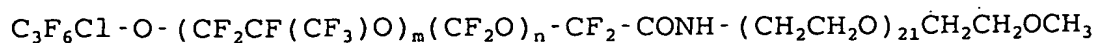
- 100 g del lattice di PTFE ottenuto nell'esempio 1;
- 56 g di acqua demineralizzata;
- 45% in peso su PTFE del tensioattivo non ionico fluorurato dell'esempio 8.

Il wafer di silicio è stato quindi sottoposto alla tecnica di spin coating ad una velocità di 5000 RPM per durata pari a 60 secondi. Il film di PTFE formatosi dopo tale procedura è stato dapprima essiccato e successivamente sinterizzato a temperatura di 400°C per 2 min. e in seguito raffreddato all'aria. Di seguito è stata valutata la qualità del film ottenuto dopo essiccamento e dopo sinterizzazione, l'adesione del film di PTFE alla superficie di wafer, lo spessore e le proprietà dielettriche. I risultati sono riportati in Tabella 2.

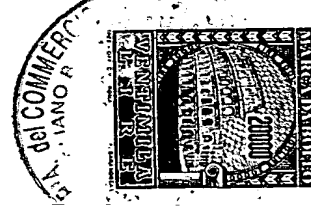
Esempio 10

Un wafer di silicio avente le dimensioni sopra indicate è stato completamente ricoperto con una formulazione dell'invenzione avente la seguente composizione:

- 100 g del lattice di PTFE ottenuto nell'esempio 1;
- 56 g di acqua demineralizzata;
- 30% in peso su PTFE di un tensioattivo non ionico fluorurato di struttura (IIB):



m ed n tali da dare un peso molecolare compreso tra 450 e 650



commercializzato con il nome Fluorolink C455®.

Il wafer di silicio è stato quindi sottoposto alla tecnica di spin coating ad una velocità di 5000 RPM per durata pari a 60 secondi. Il film di PTFE formatosi dopo tale procedura è stato dapprima essiccato e successivamente sinterizzato a temperatura di 400°C per 2 min. e in seguito raffreddato all'aria. Di seguito è stata valutata la qualità del film ottenuto dopo essiccamento e dopo sinterizzazione, l'adesione del film di PTFE alla superficie di wafer, lo spessore e le proprietà dielettriche. I risultati sono riportati in Tabella 2.

Esempio 11

Un wafer di silicio avente le dimensioni sopra indicate è stato completamente ricoperto con una formulazione dell'invenzione avente la seguente composizione:

- 100 g del lattice di PTFE ottenuto nell'esempio 2;
- 57,5 g di acqua demineralizzata;
- 30% in peso su PTFE del tensioattivo non ionico fluorurato dell'esempio 10.

Il wafer di silicio è stato quindi sottoposto alla tecnica di spin coating ad una velocità di 5000 RPM per durata pari a 60 secondi. Il film di PTFE formatosi dopo tale procedura è stato dapprima essiccato e successivamente sinterizzato a temperatura di 400°C per 2 min. e in seguito raffreddato all'aria.

I risultati sono riportati in Tabella 2.

Esempio 12

Un wafer di silicio avente le dimensioni sopra indicate è stata completamente ricoperto con una formulazione dell'invenzione avente la seguente composizione:

- 100 g del lattice di PTFE ottenuto nell'esempio 2;
- 57,5 g di acqua demineralizzata;
- 30% in peso su PTFE del tensioattivo non ionico fluorurato dell'esempio 8.

Il wafer di silicio è stato quindi sottoposto alla tecnica di spin coating ad una velocità di 5000 RPM per durata pari a 60 secondi. Il film di PTFE formatosi dopo tale procedura è stato dapprima essiccato e successivamente sinterizzato a temperatura di 400°C per 2 min. e in seguito raffreddato all'aria.

I risultati sono riportati in Tabella 2.

Esempio 13

Un wafer di silicio avente le dimensioni sopra indicate è stata completamente ricoperto con una formulazione dell'invenzione avente la seguente composizione:

- 100 g del lattice di PTFE ottenuto nell'esempio 3;
- 25% in peso su PTFE del tensioattivo non ionico fluorurato dell'esempio 8.

Il wafer di silicio è stato quindi sottoposto alla tecnica di spin coating ad una velocità di 3000 RPM per durata

pari a 60 secondi. Il film di PTFE formatosi dopo tale procedura è stato dapprima essiccato e successivamente sinterizzato a temperatura di 400°C per 1 minuto e in seguito raffreddato all'aria.

E' stata misurata una costante dielettrica del film di PTFE pari a 2,0. I risultati sono riportati in Tabella 2.

Esempio 14

Un wafer di silicio avente le dimensioni sopra indicate è stata completamente ricoperto con una formulazione dell'invenzione avente la seguente composizione:

- 100 g del lattice di PTFE ottenuto nell'esempio 3;
- 25% in peso su PTFE del tensioattivo non ionico fluorurato dell'esempio 8.

Il wafer di silicio è stato quindi sottoposto alla tecnica di spin coating ad una velocità di 8000 RPM per durata pari a 60 secondi. Il film di PTFE formatosi dopo tale procedura è stato dapprima essiccato e successivamente sinterizzato a temperatura di 400°C per 1 minuto e in seguito raffreddato all'aria.

I risultati sono riportati in Tabella 2.

Esempio 15

Un wafer di silicio avente le dimensioni sopra indicate è stato completamente ricoperto con una formulazione dell'invenzione avente la seguente composizione:

- 100 g del lattice di PTFE ottenuto nell'esempio 6;

- 25 g di acqua demineralizzata;
- 30% in peso su PTFE del tensioattivo non ionico fluorurato dell'esempio 8.

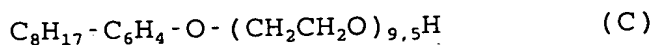
Il wafer di silicio è stato quindi sottoposto alla tecnica di spin coating ad una velocità di 5000 RPM per durata pari a 60 secondi. Il film di PTFE formatosi dopo tale procedura è stato dapprima essiccato e successivamente sinterizzato a temperatura di 400°C per 2 min. e in seguito raffreddato all'aria.

I risultati sono riportati in Tabella 2.

Esempio 16 (di confronto)

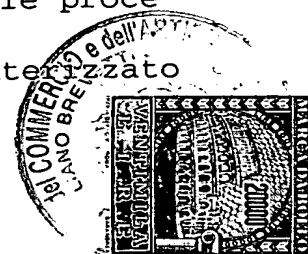
Un wafer di silicio avente le dimensioni sopra indicate è stato completamente ricoperto con una formulazione dell'invenzione avente la seguente composizione:

- 100 g del lattice di PTFE ottenuto nell'esempio 7 avente dimensione media delle particelle pari a 230 nm;
- 100 g di acqua demineralizzata;
- 6% in peso su PTFE di un tensioattivo non ionico idrogenato di struttura (C):



commercializzato come TRITON® X100.

Il wafer di silicio è stato quindi sottoposto alla tecnica di spin coating ad una velocità di 5000 RPM per durata pari a 60 secondi. Il film di PTFE formatosi dopo tale procedura è stato dapprima essiccato e successivamente sinterizzato



a temperatura di 400°C per 2 min. e in seguito raffreddato all'aria. I risultati sono riportati in Tabella 2 e mostrano che il film di PTFE ottenuto ha uno spessore superiore a 200 nm e non aderisce al wafer di silicio.

Esempio 17 (di confronto)

Un wafer di silicio avente le dimensioni sopra indicate è stato completamente ricoperto con una formulazione dell'invenzione avente la seguente composizione:

- 100 g del lattice di PTFE ottenuto nell'esempio 1;
- 25% in peso su PTFE di un tensioattivo ionico perfluorootta-noato di ammonio (PFOA).

Il wafer di silicio è stato quindi sottoposto alla tecnica di spin coating ad una velocità di 5000 RPM per durata pari a 60 secondi. Il film di PTFE formatosi dopo tale procedura è stato dapprima essiccato e successivamente sinterizzato a temperatura di 400°C per 2 min. e in seguito raffreddato all'aria. I risultati sono riportati in Tabella 2 e mostrano che il film di PTFE ottenuto è di qualità scadente per difetti di superficie e disomogeneità. Pertanto il film non è adatto ad essere utilizzato per l'isolamento di conduttori nei circuiti integrati.

Esempio 18 (di confronto)

Un wafer di silicio avente le dimensioni sopra indicate è stato completamente ricoperto con una formulazione dell'invenzione avente la seguente composizione:

- 100 g del lattice di PTFE ottenuto nell'esempio 1;
- 62,5% in peso su PTFE di un tensioattivo ionico perfluorootanoato di ammonio (PFOA).

Il wafer di silicio è stato quindi sottoposto alla tecnica di spin coating ad una velocità di 5000 RPM per durata pari a 60 secondi. Il film di PTFE formatosi dopo tale procedura è stato dapprima essiccato e successivamente sinterizzato a temperatura di 400°C per 2 min. e in seguito raffreddato all'aria. I risultati sono riportati in Tabella 2 e mostrano che il film di PTFE ottenuto è di qualità scadente per difetti di superficie e disomogeneità. Pertanto il film non è adatto ad essere utilizzato per l'isolamento di conduttori nei circuiti integrati.

Esempio 19 (di confronto)

Un wafer di silicio avente le dimensioni sopra indicate è stata completamente ricoperto con una formulazione dell'invenzione avente la seguente composizione:

- 100 g del lattice di PTFE ottenuto nell'esempio 1;
- 56 g di acqua demineralizzata;
- 10% in peso su PTFE del tensioattivo non ionico fluorurato dell'esempio 8.

Il wafer di silicio è stato quindi sottoposto alla tecnica di spin coating ad una velocità di 5000 RPM per durata pari a 60 secondi. Il film di PTFE formatosi dopo tale procedura è stato dapprima essiccato e successivamente sinterizzato

a temperatura di 400°C per 2 min. e in seguito raffreddato all'aria.

I risultati sono riportati in Tabella 2 e mostrano che non si ottiene alcun film di PTFE in quanto la formulazione non ha potere bagnante rispetto al wafer di silicio.

Esempio 20 (di confronto)

Un wafer di silicio avente le dimensioni sopra indicate è stato completamente ricoperto con una formulazione dell'invenzione avente la seguente composizione:

- 100 g del lattice di PTFE ottenuto nell'esempio 1;
- 56 g di acqua demineralizzata;
- 10% in peso su PTFE del tensioattivo non ionico fluorurato dell'esempio 16.

Il wafer di silicio è stato quindi sottoposto alla tecnica di spin coating ad una velocità di 5000 RPM per durata pari a 60 secondi. Il film di PTFE formatosi dopo tale procedura è stato dapprima essiccato e successivamente sinterizzato a temperatura di 400°C per 2 min. e in seguito raffreddato all'aria.

I risultati sono riportati in Tabella 2 e mostrano che non si ottiene alcun film di PTFE in quanto la formulazione non ha potere bagnante rispetto al wafer di silicio.

TABELLA 1

ESEMPIO	DIAMETRO PARTICELLE (nm)	TENSIOATTIVO POLIMERIZZ.		COMONOMERO		TGA 425°C/2h (% peso)
		Tipo	% peso su PTFE	Tipo	Contenuto % peso	
1	17	(IA)	8,65	-	-	0,75
2	23	(IA)	8,57	MDO	1,0	0,98
3	23	(IA)	17,31	MDO	1,0	-
4	77	(IA)	3,65	-	-	0,115
5	71	(IA)	6,53	-	-	0,096
6	52	(IA)	6,10	-	-	-
7 (cfr.)	230	PFOA	0,08	-	-	0,05

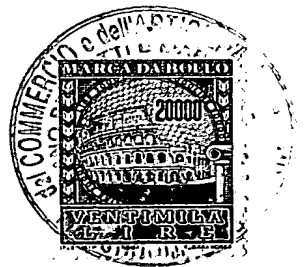


TABELLA 2

Esempio	Lattice di PTFE impiegato	Tensioattivo di formulazione		Potere bagnante Formulazione	Qualità film		Spessore Film (nm)	Rigidità dielettrica (MV/cm)	Adesione %
		Tipo	% peso su PTFE		essiccato	sinterizzato			
8	Esemp. 1	(IB)	30	SI	buona	ottima	150	5,0	100
9	Esemp. 1	(IB)	45	SI	buona	ottima	150		100
10	Esemp. 1	(IIB)	30	SI	discreta	buona	115		100
11	Esemp. 2	(IIB)	30	SI	discreta	buona	-		100
12	Esemp. 2	(IB)	30	SI	buona	ottima	120		100
13	Esemp. 3	(IB)	25	SI	buona	buona	130	5,0	100
14	Esemp. 3	(IB)	25	SI	buona	buona	90		100
15	Esemp. 6	(IB)	30	SI	buona	ottima	160		100
16 cfr.	Esemp. 7	(C)	6	SI	discreta	discreta	350		0
17 cfr.	Esemp. 1	PFOA	25	SI	scadente	scadente	-	< 0,2	-
18 cfr.	Esemp. 1	PFOA	62,5	SI	scadente	scadente	-	< 0,2	-
19 cfr.	Esemp. 1	(IB)	10	NO	(*)	(*)	-		-
20 cfr.	Esemp. 1	(C)	10	NO	(*)	(*)	-		-

(*) non si ottiene alcun film

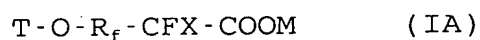
RIVENDICAZIONI

1. Formulazione a base di PTFE, omopolimero o modificato, comprendente:

- 1) lattice di detto PTFE con diametro delle particelle compreso tra 5 e 100 nm, comprendente un tensioattivo fluorurato anionico in quantità compresa tra 2 e 25% in peso sul PTFE, preferibilmente 3-20% in peso;

- 2) un tensioattivo fluorurato non ionico addizionato al lattice di PTFE in una quantità compresa tra 18 e 60% in peso sul PTFE, preferibilmente 25-45% in peso.

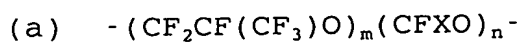
2. Formulazione secondo la rivendicazione 1 in cui i tensioattivi fluorurati anionici sono scelti tra:



in cui: $X=F, CF_3$; $M=H, NH_4, Na, Li, K$

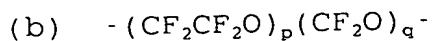
T è un gruppo (per)fluoroalchilico C_1-C_3 , opzionalmente contenente un atomo di Cl; preferibilmente è scelto tra $-CF_3$, $-C_2F_5$, $-C_3F_7$, $-CF_2Cl$, $-C_2F_4Cl$, $-C_3F_6Cl$; opzionalmente uno o due atomi di F potendo essere sostituiti da H.

R_f è un radicale (per)fluoropoliossialchilenico avente un peso molecolare medio numerico M_n compreso tra 200 e 2.000, preferibilmente tra 350 e 1.000; R_f è scelto in particolare tra le seguenti classi:

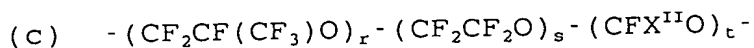


dove m e n sono numeri tali che il rapporto n/m sia compreso tra 0,01 e 0,5 ed il peso molecolare sia

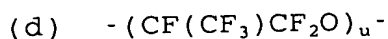
compreso nell'intervallo sopra indicato;



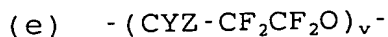
dove p e q sono numeri tali che il rapporto q/p sia compreso tra 0,5 e 2 ed il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;



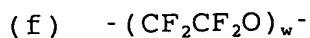
dove r, s e t sono numeri tali che r+s sia compreso tra 1 e 50, il rapporto t/(r+s) sia compreso tra 0,01 e 0,05 ed il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;



dove u è un numero tale che il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;



dove Y e Z, uguali o diversi tra loro, sono F, Cl o H; v è un numero tale che il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato;



w è un numero tale che il peso molecolare sia compreso nell'intervallo sopra indicato.

3. Formulazione secondo la rivendicazione 2 in cui i tensioattivi fluorurati anionici (IA) sono i composti aventi R_f di tipo (a):

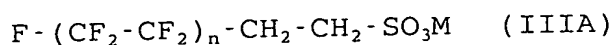


4. Formulazione secondo le rivendicazioni 1-3 in cui i com-

posti di formula (IA) sono impiegati in miscela con i seguenti tensioattivi anionici:

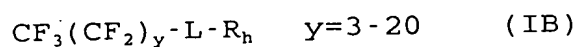


dove n può variare tra 4 e 12,



in cui $\text{M}=\text{H}, \text{NH}_4, \text{Na}, \text{Li}, \text{K}$ ed n può variare tra 2 e 5.

5. Formulazione secondo le rivendicazioni 1-4 in cui i tensioattivi fluorurati non ionici addizionati al lattice di PTFE di polimerizzazione hanno le seguenti strutture:



in cui:

R_f è scelto tra le strutture (a), (b), (c), (d), (e), (f) della rivendicazione 2;

L è un gruppo organico divalente, pontante tra R_f e R_h , scelto tra: $-\text{CO}-\text{NR}^1-$, $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CHR}^2)_a-\text{O}-$, $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CHR}^2)_b-\text{O}-\text{CO}-$, $-\text{CH}_2\text{O}-(\text{CH}_2)_c-\text{CO}-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$; dove R^1 è -H oppure un alchile C_1-C_4 ; R^2 è -H oppure un alchile C_1-C_2 ; a, b sono numeri da 0 a 6, preferibilmente da 0 a 2; c è un numero da 1 a 3;

R_h è un radicale a struttura poliossialchilenica scelto tra:

- (i) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Z}$, dove: q è un intero da 5 a 70, preferibilmente da 6 a 25; Z è scelto tra -OH, alcoli C_1-C_4 ;



- (ii) $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_r(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_s\text{CH}_2\text{CHR}^3\text{Z}$, dove: $r+s$ è un intero tra 5 e 70, preferibilmente tra 10 e 50; il rapporto r/s è compreso tra 0,1 e 10, preferibilmente tra 0,5 e 5; R^3 è scelto tra $-\text{H}$ e $-\text{CH}_3$; Z è scelto tra $-\text{OH}$, alcossi $\text{C}_1\text{-C}_4$.
6. Formulazione secondo la rivendicazione 5 in cui i tensioattivi non ionici sono:
- i composti di struttura (IB) con $y=5$, $\text{L}=-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$, $\text{R}_h=-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ dove $q=6$;
 - i composti di struttura (IIB) aventi R_f di struttura (a) con $\text{T}=-\text{C}_3\text{F}_6\text{Cl}$, m ed n tali da dare un peso molecolare compreso tra 450 e 650; $\text{L}=-\text{CONH}-$; $\text{R}_h=-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_q\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ dove $q=21$.
7. Formulazione secondo le rivendicazioni 1-6 in cui il PTFE è modificato con uno o più comonomeri contenenti almeno una insaturazione di tipo etilenico in quantità fino a 6% molare, preferibilmente fino a 1% molare.
8. Formulazione secondo la rivendicazione 7 in cui i comonomeri sono sia di tipo idrogenato che fluorurato.
9. Formulazione secondo la rivendicazione 8 in cui i comonomeri idrogenati sono scelti tra etilene, propilene, monomeri acrilici, monomeri stirenici.
10. Formulazione secondo la rivendicazione 8 in cui i comonomeri fluorurati sono scelti tra:
- perfluoroolefine $\text{C}_3\text{-C}_8$;

- fluoroolefine idrogenate C_2-C_8 , quali fluoruro di vinile (VF), fluoruro di vinilidene (VDF), trifluoroetilene, esafluoroisobutene, perfluoroalchiletilene $CH_2=CH-R_f$, dove R_f è un perfluoroalchile C_1-C_6 ;
 - cloro- e/o bromo- e/o iodo-fluoroolefine C_2-C_8 ;
 - (per)fluoroalchilvinileteri (PAVE) $CF_2=CFOR_f$, dove R_f è un (per)fluoroalchile C_1-C_6 ;
 - (per)fluoro-ossialchilvinileteri $CF_2=CFOX$, dove X è: un alchile C_1-C_{12} , o un ossialchile C_1-C_{12} , o un (per)fluoro-ossialchile C_1-C_{12} avente uno o più gruppi eterici; fluoro-diossoli, preferibilmente perfluorodiossoli.
11. Formulazione secondo la rivendicazione 10 in cui i comonomeri fluorurati sono perfluorometossidiossido (MDO), perfluoropropilviniletere (PPVE), perfluorometilviniletere (PMVE) e perfluoropropene (PFP).
12. Film dielettrici ottenuti dalla formulazione secondo le rivendicazioni 1-11 per deposizione della formulazione su un substrato, successiva sinterizzazione del film ad una temperatura superiore alla T di fusione del PTFE e successivo raffreddamento all'aria.
13. Film dielettrici secondo la rivendicazione 12 in cui la deposizione è effettuata tramite spin coating ad una velocità di spinning compresa tra 3.000 e 10.000 rpm per un tempo compreso tra 30 secondi e 5 minuti ed in cui la temperatura di sinterizzazione è superiore a $320^{\circ}C$, pre-

preferibilmente compresa tra 390°C e 410°C.

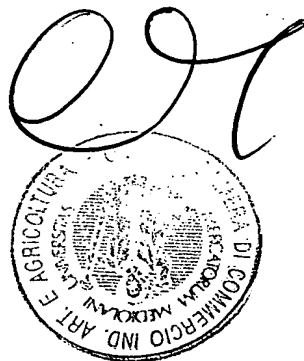
14. Film dielettrici secondo le rivendicazioni 12-13 aventi uno spessore inferiore a 200nm, preferibilmente compreso tra 50nm e 150nm, una costante dielettrica inferiore a 2,2, una rigidità dielettrica superiore a 4MV/cm ed una perdita in peso a 425°C compresa tra 0,0008 e 0,02%/min.
15. Uso dei film dielettrici secondo le rivendicazioni 12-14 per l'isolamento dei conduttori nei circuiti integrati.

Milano, - 1 SET. 2000

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

Daniele Sama





MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO
E DELL'ARTIGIANATO

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

ISTANZA DI CORREZIONE DEI NOMINATIVI DEGLI INVENTORI

In relazione alla domanda di brevetto per invenzione industriale n. MI 2000A 001935, depositata a Milano il 01.09.2000, a nome AUSIMONT S.p.A., dal titolo: "Formulazione a base di PTFE per l'isolamento di circuiti integrati", la Richiedente, a mezzo mandatario Dr. Daniele SAMA, domiciliato a Milano, Via G.B. Morgagni, 2, iscritto all'albo con il n. 288, chiede a questo Onorevole Ministero che venga inserito come terzo inventore il nominativo dell'inventore TEMTCHENKO Tatiana.

Si prega di apportare la suddetta modifica su tutti i documenti ove è previsto.

All'uopo si trasmettono:

- 1) dichiarazione di consenso degli altri due inventori Kapeliouchko Valery, Marchese Enrico.
- 2) nuovo atto di designazione degli inventori.

Milano, 28 DIC. 2000

p. AUSIMONT S.p.A.

SAMA PATENTS

(Dr. Daniele Sama)